

Série A - N° de Série 212

N° d'ordre 236

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

ANDRÉ DANSETTE

INGÉNIEUR I. C. L.

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

1^{re} THÈSE — AMIDES ET IMIDES DÉRIVÉES DU VANADIUM

2^{me} THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 29 Novembre 1930 devant la Commission d'Examen

MM. PASCAL	<i>Président.</i>
GUICHARD	} <i>Examineurs.</i>
DARMOIS	

1930

IMPRIMERIE G. ROHART
ROUBAIX

Série A - N° de Série 212

N° d'ordre 236

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

ANDRÉ DANSETTE

INGÉNIEUR I. C. L.

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

1^{re} THÈSE — AMIDES ET IMIDES DÉRIVÉES DU VANADIUM

2^{me} THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le Novembre 1930 devant la Commission d'Examen

MM. PASCAL	<i>Président.</i>
GUICHARD	} <i>Examineurs.</i>
DARMOIS	

1930

IMPRIMERIE G. ROHART
ROUBAIX

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires . . . P. APPELL, M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires

A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. HEROUARD.

EMILE PICARD . . . Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KÖNIGS . . . Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT . . . Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET . . . Électrotechnique générale.
F. WALLERANT . . . Minéralogie.
P. PAINLEVÉ . . . Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND . . . Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE . . . Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY . . . Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN . . . Chimie générale.
Émile BOREL . . . Calcul des probabilités et Physique mathém
L. MARCHIS . . . Aviation.
Jean PERRIN . . . Chimie physique.
Remy PERRIER . . . Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM . . . Physique.
M. MOLLIARD . . . Physiologie végétale.
E. CARTAN . . . Géométrie supérieure.
L. LAPIQUE . . . Physiologie générale.
E. VESSIOT . . . Théorie des fonctions et théorie des trans-
formations.

Professeurs

A. COTTON . . . Physique générale.
J. DRACH . . . Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY . . . Physique.
Charles PÉREZ . . . Zoologie.
Léon BERTRAND . . . Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU . . . Théories chimiques.
E. RABAUD . . . Biologie expérimentale.
P. PORTIER . . . Physiologie comparée.
É. BLAISE . . . Chimie organique.
P.-A. DANGEARD . . . Botanique.
Paul MONTEL . . . Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT . . . Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ . . . Biologie maritime.
G. JULIA . . . Mathématiques générales.
A. MAILHE . . . Etude des combustibles.
L. LUTAUD . . . Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH . . . Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT . . . Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB . . . Géologie.
P. PASCAL . . . Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN . . . Théories physiques.
V. AUGER . . . Chimie appliquée.
E. ESCLANGON . . . Astronomie.

E. PÉCHARD . . . Chimie (Enseig^r P. C. N.).
M. GUICHARD . . . Chimie minérale.
A. GUILLET . . . Physique.
G. MAUGUIN . . . Minéralogie.
L. BLARINGHEM . . . Botanique.
A. MICHEL-LÉVY . . . Pétrographie.
A. DEREIMS . . . Géologie.
A. DENJOY . . . Calcul différentiel et intég.
H. BÉNARD . . . Physique (P. C. N.).
E. DARMOIS . . . Physique.
A. BRUHAT . . . Physique.
H. MOUTON . . . Chimie physique.

L. JOLEAUD . . . Paléontologie.
M. JAVILLIER . . . Chimie biologique.
A. DUFOUR . . . Physique (P.C.N.).
F. PICARD . . . Zoologie (Evolution des
êtres organisés).
ROBERT-LÉVY . . . Zoologie.
L. DUNOYER . . . Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND . . . Botanique (P. C. N.).
A. DEBIERNE . . . Radioactivité.
M. FRÉCHET . . . Calcul des Probabilités et
Physiques mathématiques
M^{me} RAMART-LUCAS . . . Chimie organique

Secrétaire . . . A. PACAUD.



A MES PARENTS

A MON MAITRE

MONSIEUR PAUL PASCAL

Professeur de Chimie minérale à la Sorbonne.

Membre correspondant de l'Institut

Hommage d'affectueuse reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

AMIDES ET IMIDES DÉRIVÉES DU VANADIUM

INTRODUCTION

Les hydrures métalloïdiques réagissent en général, sur les composés halogénés en donnant des dérivés de substitution par élimination d'une ou plusieurs molécules d'acide chlorhydrique. Les réactions les mieux étudiées jusqu'à présent sont celles qui mettent en œuvre l'eau et l'ammoniac. Avec l'ammoniac en particulier on obtient généralement, en variant les conditions toute une série d'amides, d'imides et de nitriles analogues aux composés de la chimie organique.

Berzelius ⁽¹⁾ en 1831, puis Uhrlaub ⁽²⁾, Schafarik ⁽³⁾, Czudnowicz ⁽⁴⁾, Roscoe ⁽⁵⁾ ont remarqué que l'oxy-chlorure de vanadium se combinait à l'ammoniac avec un grand dégagement de chaleur et donnait un corps blanc que Berzelius appelle le superchlorure ammoniacal de vanadium (Vanadin superchlorid ammoniak). Ces auteurs n'ont pas déterminé la composition de ce produit car il ne les intéressait que comme inter-

⁽¹⁾ BERZELIUS. — *Poggendorf Annalen*, t. 22, p. 1. — 1831.

⁽²⁾ UHRLAUB. — *Poggendorf Annalen*, t. 103, p. 134. — 1856.

⁽³⁾ SCHAFARIK. — *Sitzungsberichte Akademie Wien*, t. 33, p. 5. — 1858.

⁽⁴⁾ CZUDNOWICZ. — *Poggendorf Annalen*, t. 120, p. 33. — 1863.

⁽⁵⁾ ROSCOE. — *Philosophical Transactions*, t. 158, p. 1. — 1868.

médiaire. Par sa décomposition thermique dans un courant d'ammoniac, Berzelius crut isoler le vanadium, Uhrlaub et Roscoe obtinrent des azotures.

Il a paru intéressant de reprendre l'ensemble de la question.

Le présent travail a donc pour but d'étudier d'abord l'action de l'ammoniac et accessoirement des amines organiques sur l'oxytrichlorure de vanadium à la lueur des résultats généraux de l'ammoniolyse, ensuite la décomposition thermique du ou des produits obtenus dans cette réaction.

Nous nous sommes d'abord proposé de préparer le superchlorure de vanadium de Berzelius, d'en faire l'analyse et de nous rendre compte de sa définition. Nous avons reconnu que, sans doute à cause du caractère exothermique de la réaction, ce produit n'est pas un composé défini. Nous avons essayé de modérer la réaction d'abord en la faisant à très basse température, ensuite en diluant les réactifs. Dans ce dernier procédé, la température apparaît comme jouant un rôle prépondérant. L'étude systématique de ce facteur permet de mettre en évidence la formation de deux composés, l'un à -80° , l'amide orthovanadique $\text{VO}(\text{NH}^2)^3$ l'autre à $+85^{\circ}$ l'imide hypovanadique VONH , 2NH^3 (1). Pour des températures intermédiaires, on obtient un mélange des deux corps. La constance de la composition du mélange entre 20 et 70° semble plaider en faveur d'un nouveau composé $\text{VO}(\text{NH}^2)^3$, 2VONH , 2NH^3 .

Nous avons préparé l'amide orthovanadique sans pouvoir la débarrasser du chlorure d'ammonium formé simultanément. Accessoirement, pour vérifier la formule de l'amide, nous avons essayé de préparer sans arriver à

(1) Pour la nomenclature nous avons naturellement fait dériver cette amide de l'acide orthovanadique VO^4H^3 ou encore $\text{O}=\text{V}(\text{O H})^3$ et l'imide de l'acide hypovanadique $\text{V O}^3\text{H}^2$ ou encore $\text{O}=\text{V}(\text{OH})^2$.

l'isoler, par suite de sa grande instabilité, l'hexaméthylamide orthovanadique $\text{VO}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]^3$ en remplaçant dans la réaction l'ammoniac par la diméthylamine. Nous avons préparé l'imide hypovanadique et, plus heureux cette fois, nous l'avons séparée de son chlorure d'ammonium par lavage à l'ammoniac liquide dans une sorte de Soxhlet sous pression. Nous avons préparé de même la méthyl et la phenyl-imide hypovanadique VONCH_3 et VONC^6H_5 en remplaçant l'ammoniac par la monométhylamine et par l'aniline, dans le but de préciser la constitution.

L'amide orthovanadique est très facilement hydrolysée avec formation de métavanadate d'ammonium et d'ammoniaque. Les acides dilués la transforment directement en pentoxyde de vanadium et en ammoniaque.

L'imide se dissout dans l'eau en un liquide violet noir très oxydable. A l'abri de l'air on obtient l'hypovanadate d'ammonium $\text{V}^4\text{O}^9(\text{NH}^4)^2$ que nous avons préparé. En présence d'air, l'imide s'hydrolyse et s'oxyde en donnant, soit directement, soit par l'intermédiaire du composé $\text{V}^4\text{O}^9(\text{NH}^4)^2$, un composé microcristallin noir : le vanadevanadate d'ammonium $\text{V}^4\text{O}^{10}(\text{NH}^4)^2$, sel d'ammonium d'un acide V^2O_5 , V^2O^4 H^2O , que nous avons aussi identifié en solution. Enfin le terme ultime de l'hydrolyse de l'imide est le métavanadate d'ammonium.

Nous avons voulu étudier ensuite la décomposition thermique de l'amide orthovanadique et de l'imide hypovanadique.

Des expériences faites dans le vide, dans un courant d'azote ou d'ammoniac, il résulte que l'amide est transformée en imide avec une vitesse d'autant plus grande que la température est plus élevée. L'imide se décompose aux environs de 270° en monoxyde de vanadium VO très pulvérulent et par cela très oxydable

à l'air en trioxyde V_2O_3 . Aux températures supérieures à 400° , le produit final de la décomposition dans l'ammoniac est le monoazoture de vanadium VN qu'on obtient pur à 800° après 8 heures de chauffe.

Si les résultats à haute température confirment ceux de Roscoe quant à la préparation de VN par ce procédé ; les autres résultats infirment l'interprétation qu'il donne aux analyses d'Uhrlaub : ce n'est pas le diazoture mais le trioxyde qu'on obtient dans ces conditions. L'absence de dosage de l'azote et la presque équivalence des poids moléculaires explique cette erreur. Néanmoins, une expérience faite en atmosphère d'ammoniac, en tube scellé, donc sous pression, semble indiquer l'existence d'un ou de plusieurs azotures de vanadium plus riche en azote, ce que nous espérons préciser ultérieurement.

Pour l'exposition nous diviserons ce travail en trois parties :

I. Etudes des moyens de travail

- a) Préparation et purification des matières premières.
- b) Méthodes analytiques.

II. Action de l'ammoniac sur l'oxychlorure de vanadium :

- a) Etude de la réaction ;
- b) Préparation de l'amide orthovanadique.
Essai de préparation de l'hexaméthylamide.
Propriétés.
- c) Préparation de l'imide hypovanadique, purification.
Préparation des méthyl et phényl imides.
Propriétés.

III. Décomposition thermique de l'amide orthovanadique et de l'imide hypovanadique :

- a) dans le vide ;
- b) dans un courant d'azote ;
- c) dans un courant d'ammoniac.
- d) Essai de décomposition dans l'ammoniac sous pression.

Ces recherches nous ont été inspirées par M. Pascal Professeur de chimie minérale à la Sorbonne et ont été poursuivies dans son laboratoire, d'abord à l'Institut de chimie appliquée, puis à la Sorbonne. M. Pascal ne nous ménagea ni ses conseils ni ses encouragements et c'est à l'homme et au savant que nous sommes heureux d'exprimer notre affectueuse admiration et notre vive gratitude.

Nous prions Messieurs les professeurs Guichard et Darmois, qui ont bien voulu faire parti de notre jury d'agréer nos vifs remerciements.

Qu'il nous soit permis de saisir l'occasion pour remercier aussi nos camarades du laboratoire dont la cordialité a contribué à former cette ambiance si utile aux recherches.

CHAPITRE PREMIER

Etudes des moyens de travail

I.

Préparation des matières premières

Les matières premières que nous avons eu à utiliser au cours de ce travail ont été l'ammoniac, la mono et la diméthylamine, l'aniline, l'oxychlorure de vanadium et comme solvants, le tétrachlorure de carbone, le tétrachloréthane et l'éther.

L'ammoniac est le produit liquéfié du commerce contenu dans une bombe en fer. La seule impureté est l'humidité qu'on peut évaluer à 1 à 2 0/0 en poids. On l'en débarrasse par passage dans quatre tubes de 0 m. 75 de long remplis le premier de potasse en pastilles et les trois autres de sodium en fil tronçonné.

La mono et la diméthylamine sont livrées en tubes scellés. Nous les avons transvasées à -45° dans une bombe de Mahler, de manière à pouvoir les utiliser facilement à l'état gazeux par simple jeu du robinet à pointeau. Nous les séchons comme l'ammoniac.

L'aniline du commerce est séchée sur du sulfate de sodium anhydre, distillée puis conservée sur ce même desséchant.

Le tétrachlorure de carbone pur exempt de composés sulfurés est séché sur du sulfate de sodium, puis conservé sur ce desséchant.

Le tétrachloréthane du commerce est soigneusement rectifié après séchage, puis conservé sur du sulfate de sodium.

L'éther pur du commerce est séché sur du sulfate de sodium. On parfait le séchage par du sodium en fil.

Oxychlorure de vanadium. — Nos premiers essais ont été faits avec de l'oxychlorure de vanadium préparé par M. Herlemont, chef de travaux à la faculté des sciences de Lille. Nous saisissons l'occasion pour lui exprimer nos bien vifs remerciements.

Pour la préparation de plus grandes quantités de matière nous avons employé la méthode de Berzelius ⁽¹⁾, modifiée par Briscoe et Little ⁽²⁾. Ces auteurs avaient en vue la détermination du poids atomique du Vanadium ; nous cherchions à atteindre de hauts rendements, aussi la technique fut-elle simplifiée.

La méthode comprend deux temps :

1° On réduit le pentoxyde de vanadium à l'état de trioxyde par l'hydrogène ;

2° On fait agir le chlore sur celui-ci.



On voit qu'une molécule-gramme de V_2O_5 soit 182 gr. correspond théoriquement à 4/3 du molécule gramme de VOCl_3 soit à 231,5 gr.

Appareil. — L'appareil se compose d'un tube laboratoire vertical en pyrex L (figure 1) de 34^m_m de diamètre intérieur et de 380^m_m de long, rétréci à la partie inférieure

(¹) BERZELIUS. — *Loc. cit.*

(²) BRISCOE et LITTLE. — *Journal Chemical Society*, t. 103 p. 1310. — 1914.

et soudé à un tube T de 7^m/_m de diamètre intérieur, et de 240^m/_m de long. Le tube laboratoire est chauffé par un four électrique F à axe vertical. La température donnée par un couple est réglée par un rhéostat. On remplit le tube de pentoxyde de vanadium pulvérisé maintenu par deux tampons d'amiante. La partie supérieure du tube laboratoire est fermée par un bouchon en liège E qui a trempé pendant une heure dans une solution concentrée de silicate de sodium. Un tube de verre qui traverse ce bouchon amène les gaz.

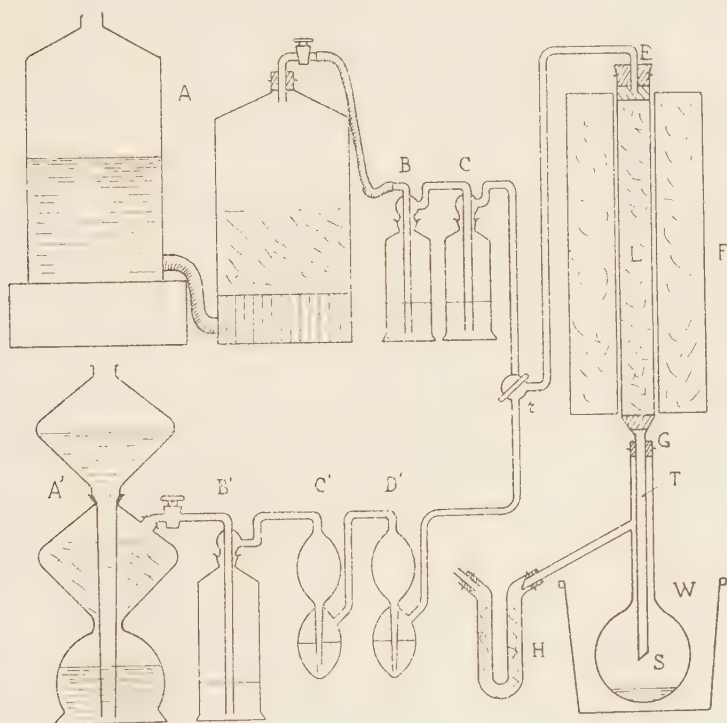


Figure 1

Préparation du VOCl_3 Réduction et Chloruration de V^{2+}O_5

A Appareil à hydrogène

C, C' D' Lavours à acide sulfurique

F Four électrique

L, T Tube Laboratoire

A' Appareil à chlore.

B' Laveur à eau.

W Ballon de Wurtz.

H Sécheur

L'hydrogène est produit par action de l'acide sulfurique sur le zinc dans un appareil continu A du type Sainte-Claire Deville, il barbotte dans deux laveurs contenant l'un B une solution saturée de permanganate de potassium, l'autre C de l'acide sulfurique concentré. Le chlore est produit dans un appareil continu de Kipp A' par action d'une solution d'acide chlorhydrique sur du chlorure de chaux commercial. Le chlore passe dans un barboteur à eau B' puis dans deux barboteurs à acide sulfurique C' et D'. Tous les joints de l'appareil à chlore sont soudés ou rodés. Les deux amenées de gaz communiquent avec le tube L par un robinet à trois voies.

L'eau résultant de la réduction est reçue en S dans une éprouvette graduée.

L'oxychlorure de vanadium produit lors de la chloration est recueilli dans un ballon de Wurtz en pyrex adapté sur le tube T par un bon bouchon G en liège. La tubulure latérale communique à travers une colonne de chlorure de calcium H₂ avec une cheminée d'aération.

Marche d'une opération. — On remplit le tube laboratoire de 182 gr. de V²O⁵ pulvérisé du commerce en prenant soin de maintenir une densité de tassement homogène et pas trop élevée pour que les gaz cheminent régulièrement et sans perte de charge excessive. On adapte le bouchon E qu'on mastique au ciment silicate amiante.

Réduction. — On purge l'appareil d'air par un courant d'hydrogène et on élève la température du four jusqu'à 525-550° sans dépasser cette température de crainte de fusion partielle du pentoxyde de vanadium et d'obstruction de l'appareil. Le débit d'hydrogène est d'environ 1,4 litre à l'heure. On suit la marche de la réduction par la mesure du volume d'eau condensée en S. En 70 heures de marche continue la réduction est terminée. On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène, on sèche le tube T à la flamme d'un Bunsen.

Chloruration. — On adapte le ballon de Wurtz W on déplace l'hydrogène par le chlore puis on chauffe de nouveau en montant jusqu'à 600°. Avec un débit de 1.5 litre à l'heure, l'opération est terminée en 14 heures. L'oxychlorure de vanadium est condensé dans le ballon W refroidi par un mélange de glace et de sel marin. Le terme de la réaction est indiqué quand aucune goutte du liquide rouge ne se condense plus au bout du tube.

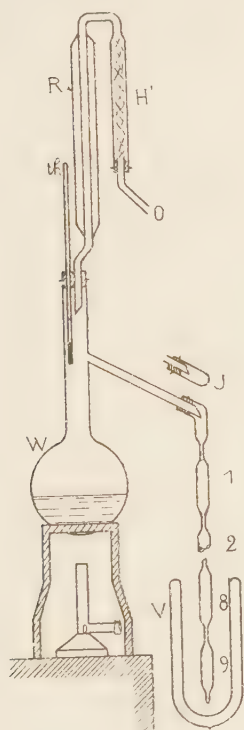


Figure 2

Distillation de VOCl_3

- W Ballon de Wurtz
th thermomètre
R Réfrigérant
H' Sécheur
V Vase de Dewar
1, 2... 8, 9, tubes à sceller.
O vers la hotte
J Bouchon.

Distillation. — La distillation se fait directement dans le ballon Wurtz (figure 2). On évite ainsi les pertes par transvasement et surtout l'hydrolyse du VOCl_3 par la vapeur d'eau de l'air. On adapte sur le col du ballon un bouchon en liège portant un thermomètre et un réfrigérant ascendant R fermé par un tube à chlorure de calcium H', le tube latéral étant bouché par J on fait bouillir le liquide de manière à chasser le chlore dissous qui s'échappe en O. On adapte ensuite sur le tube latéral une série de tubes étirés dont le dernier est refroidi par un mélange de neige carbonique et d'acétone. On distille et on scelle ces tubes au feu et à mesure de leur remplissage, en arrêtant la distillation pendant le scellement. On rejette le premier et le dernier tube ainsi scellé.

La distillation s'est faite à 127°. On obtient, en ampoules d'environ 15 grammes, 200 grammes d'oxychlorure de vanadium.

C'est un liquide jaune faible, mobile, fumant à l'air humide

en s'altérant rapidement. Il provoque, si l'on n'y prend garde des troubles marqués des voies respiratoires.

Remarque. — On peut noter qu'un tiers du pentoxyde de vanadium initial reste dans le tube après réaction. Il est très joliment cristallisé. Après pulvérisation, il peut servir pour une opération ultérieure.

II.

Méthodes Analytiques

Au cours de ce travail nous avons été amené à doser, dans les divers produits que nous préparions, le vanadium total et le degré d'oxydation de ce métal, c'est-à-dire sa valence; l'azote, soit total, soit ammoniacal; le chlore et enfin, pour les produits formés avec les amines organiques, le carbone et l'hydrogène.

Dosage du Vanadium total :

1^o *Par voie sèche* : Le produit vanadique étant contenu dans un pèse-filtre bouché, on en pèse un poids donné qu'on calcine à l'air dans une capsule de porcelaine tarée. Le vanadium passe à l'état de pentoxyde, tandis que les autres éléments se volatilisent ou brûlent. On considère la calcination comme terminée quand le pentoxyde est partout également fondu et quand aucune bulle gazeuse ne vient plus crever à la surface. Parfois quelques parties restent infondues, principalement dans le cas de produits organiques, il suffit d'ajouter dans la capsule refroidie quelques cristaux de nitrate d'ammonium et de recalculer. Après refroidissement, on pèse à nouveau la capsule; du poids de pentoxyde on déduit la teneur en vanadium.

2^o *Par voie humide* : On dose le vanadium de deux façons :

a) On évapore un volume connu de la solution au bain-marie dans une capsule tarée puis on calcine et pèse comme précédemment ;

b) On réduit la solution acidifiée par de l'acide sulfurique par une solution d'anhydride sulfureux, on chasse le gaz par une ébullition prolongée et on dose le vanadium qui se trouve alors à l'état d'ions tétravalents par une solution N/10 ou N/20 de permanganate de potassium. Le virage est très net, si on opère le titrage vers 70°.

Nous avons vérifié qu'il n'était pas besoin quand on chasse le gaz sulfureux par ébullition d'opérer à l'abri de l'air en faisant barbotter un courant d'anhydride carbonique. On trouvera plus loin les résultats des expériences à ce sujet.

Remarque : Quand la solution de vanadium contient des ions chlore, et ce fut le cas de presque tous nos dosages où nous avons trois atomes de chlore par atome de vanadium, le virage n'est bien net que si la solution renferme au plus 50 milligrammes de vanadium par 100 centimètres cubes. On dilue en conséquence. Dans les solutions trop concentrées, le permanganate libère le chlore, ce qui trouble le virage.

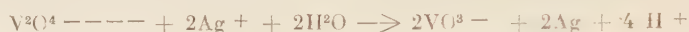
Dosage du vanadium tétravalent.

On a employé deux méthodes :

1° *Méthode au permanganate* : Elle est basée, comme précédemment sur l'oxydation des ions vanadium tétravalent en ions pentavalents par le permanganate.

Une prise d'essai du produit est dissoute dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique. La solution est d'un bleu d'autant plus intense qu'il y a plus de vanadium tétravalent. On chauffe vers 70° et on titre par une solution N/10 ou N/20 de permanganate de potassium en prenant les mêmes précautions de dilution que précédemment.

2^o Méthode à l'Argent. Cette méthode, qui est à notre connaissance complètement originale, repose sur la réduction quantitative, en milieu ammoniacal, des ions argent par les ions du vanadium aux états inférieurs d'oxydation, suivant la réaction ionique :



Pratiquement une prise d'essai du produit contenant le vanadium est dissoute dans 50 cc. d'une solution aqueuse à 1 0/0 de nitrate d'argent, on ajoute 20 cc. d'une solution ammoniacale à 22^o Baumé. La liqueur prend instantanément une teinte noire opaque due à l'argent mis en liberté. On bouche le vase à précipitation pour éviter l'oxydation superficielle du liquide par l'air et la production de vanadate d'ammonium insoluble et on laisse au repos pendant au moins quatre heures, temps nécessaire pour que tout l'argent se soit rassemblé au fond du vase sous forme d'une poudre noire, dense, se remettant en suspension par agitation du liquide mais se déposant ensuite rapidement. Ce précipité est facile à filtrer et à laver d'abord avec une solution ammoniacale puis à l'eau distillée. Le filtre séché, est calciné dans une capsule de porcelaine sans précautions spéciales. L'argent se présente sous forme d'une cendre blanche, son poids donne la quantité de vanadium se trouvant aux états inférieurs d'oxydation : Un atome d'argent correspond à une valence libre d'un atome de Vanadium.

Remarque I. — Quand la substance à analyser contient du chlore, sa dissolution dans la solution de nitrate d'argent produit naturellement la formation concomittante d'un précipité de chlorure d'argent qui est redissous par la solution ammoniacale et ne gêne nullement le dosage.

Remarque II. — Si le vanadium à doser est en solution on peut ajouter directement la solution ammoniacale de nitrate d'argent pour éviter des dilutions inutiles.

Résultats. — Pour nous rendre compte de la valeur de ces différentes méthodes et comparer leurs précisions nous avons fait le dosage du vanadium par chacune d'elle sur des quantités égales d'une même solution en contenant.

On s'est d'abord servi d'une solution commerciale d'oxydichlorure de vanadium, VOCl_2 étendue convenablement. On n'en connaissait pas le titre. Les prises d'essai étaient de 10cc.

Par évaporation au bain-marie puis calcination on a obtenu.

0,1061 gr. de V_2O_5	c'est-à-dire	0,0593 gr. de V
0,1058 gr.	»	0,0595 gr. de V

Par titrage direct au permanganate de potassium N/20 en présence d'acide sulfurique :

23,10 cm^3	c'est-à-dire	0,0590 gr. de V
23,2 cm^3	»	0,0592 gr. de V

Par réduction des solutions précédentes, oxydées par le permanganate, au moyen d'une solution d'anhydride sulfureux, ébullition et titrage au permanganate.

23,15 cm^3	c'est-à-dire	0,0591 gr. de V
23,3	»	0,0594 gr. de V

Par réduction du nitrate d'argent au milieu ammoniacal on a obtenu :

0,126 gr. Ag	c'est-à-dire	0,0595 gr. de V
0,125	»	0,0590 gr. de V
0,128 gr. Ag	»	0,0605 gr. de V

Pour avoir une idée de la précision absolue des méthodes, on a dissous 3 gr. 142 de pentoxyde de vanadium pur et sec dans environ 800 cc d'une solution assez concentrée d'acide sulfurique dans laquelle barbotait un courant de gaz sulfureux. Le vanadium se dissolvait à l'état d'ion tétravalent. On a chassé SO_2 par ébullition.

On a étendu au litre dans une fiole jaugée et on a dosé le vanadium sur 20cc de cette solution par les différentes méthodes.

Evaporation au bain-marie de l'eau de la solution, évaporation à feu nu de l'acide sulfurique, calcination.

0,140 gr. V_2O_5 c'est-à-dire 0,0785 gr. de V calculé 0,07854

Titrage direct au permanganate N/10.

15,35 cm ³	c'est-à-dire	0,0783 gr. de V calculé	0,07854
15,50	»	0,0790 gr. de V	
15,4	»	0,0785 gr. de V	

Réduction des solutions ayant servi au précédent titrage par le gaz sulfureux : ébullition dans un courant de gaz carbonique pour les deux premiers résultats, ébullition pure et simple pour le troisième, titrage au permanganate N/10.

15,4 cm ³	c'est-à-dire	0,0785 gr. de V calculé	0,07854
15,5 cm ³	»	0,0790	»
15,35	»	0,0783	»

Réduction du nitrate d'argent en milieu ammoniacal.

0,1663 gr. d'Ag	c'est-à-dire	0,0786 gr. de V calculé	0,07854
0,1672	»	0,0790 gr. de V	»
0,1636	»	0,0772 gr. de V	»
0,1660 gr. d'Ag	»	0,0784	»

On voit que ces différentes méthodes sont d'une précision analogue, d'ailleurs très suffisante puisque les erreurs ne dépassent pas en moyenne 0,5 %.

Voici enfin, pour donner une idée de l'application de ces méthodes aux produits plus complexes, quelques exemples d'analyses du vanadium sur des substances obtenues au cours de ce travail.

I. Dosage du vanadium dans un produit constitué principalement par de l'imide hypovanadique :

Substance	0,534 gr.			
V ² O ⁵	0,1734 gr.	V	%	18.20
Substance	0,2264 gr.			
MnO ⁴ K N/20	14,7 cm ³	V ^{iv}	%	16.5
MnO ⁴ K N/20	16,35 cm ³	V	%	18.35
Substance	0,3472 gr.			
Ag	0,1225 gr.	V ^{iv}	%	16.65

I. Dosage du vanadium dans un produit constitué principalement par de l'amide orthovanadique.

Substance	0,7340 gr.			
V ² O ⁵ —	0,2305 gr.	V	%	17.61
Substance	0,8245 gr.			
MnO ⁴ K N/10	7,85 cm ³	V ^{iv}		4.8
MnO ⁴ K N/10	29,05 cm ³	V		18.0
Substance	0,4393 gr.			
Ag	0,0456 gr.	V ^{iv}		4.9

III. Dosage du vanadium dans la phénylimide hypovanadique mélangée à du chlorhydrate d'aniline

Substance	0,1466 gr.			
V ² O ⁵	0,0238 gr.	V	%	9.1
Substance	0,5375 gr.			
V ² O ⁵	0,0835 gr.	V	%	9.23
Substance	0,1453 gr.			
Ag	0,0293 gr.	V ^{iv}	%	9.5
Substance	0,4981 gr.			
Ag	0,0992 gr.	V ^{iv}	%	9.4

Dosage de l'Azote total.

Pour doser l'azote total on a employé trois méthodes suivant les cas : la méthode de Schloesing, la méthode de Kjeldhal modifiée par Sisley ⁽¹⁾ et la méthode de Dumas adaptée par nous.

(1) SISLEY. — *Bull. Soc. Chim* (5) 21, 708. — 1899.

1. Tous les produits que nous avons préparés, sauf le dérivé de l'aniline et l'azoture de vanadium, se dissolvent dans l'eau sulfurique tandis que leur azote passe à l'état de sulfate d'ammonium ou de sulfate d'amine.

Il suffit donc de distiller le liquide en présence d'un alcali pour avoir l'ammoniac ou l'amine dans le distillat.

On opère dans l'appareil de Schloesing avec une solution de soude à 30° B. préalablement bouillie pour chasser toute trace d'ammoniac. On dose les alcalis volatils dans le distillat soit directement par de l'acide sulfurique N/10 en présence de méthyl rouge au fur et à mesure de la distillation, soit par retour en neutralisant l'excès d'acide par de la soude décimale.

La méthode de Schloesing ne dosant que l'azote ammoniacal permet de faire les dosages d'azote sur des liqueurs où souvent on a déjà dosé le vanadium par le permanganate, et le chlore par le nitrate d'argent en milieu azotique.

2. Pour les produits contenant la vanadyl phenylimide nous avons dosé l'azote par le Kjeldhal-Sisley. 0,3 à 0,4 gr. de substance sont chauffés dans un ballon en pyrex de 250 cc. avec 0,5 gr. de sulfate de cuivre anhydre, 10 gr. de sulfate de potassium et 20 cc. d'acide sulfurique à 66° B. On chauffe doucement puis plus fortement en fin d'attaque qui est indiquée, dans notre cas, par la coloration verte limpide de l'essai. La durée de chauffe est environ d'une demi-heure.

On étend à 300 cc. dans un ballon de 1.000 c.c. puis on ajoute 100 cc. d'une solution de soude à 36°, 5 cc. d'une solution de sulfure de sodium à 20 0/0 et un peu de grenaille de zinc. On distille dans l'appareil de Schloesing comme précédemment.

3. Enfin nous avons dosé l'azote total dans les produits de pyrogénéation des substances précédentes

par la méthode de Dumas dans l'intention de vérifier les teneurs d'azote trouvés sur ces produits par les précédentes méthodes.

Nous avons pensé qu'il était préférable pour les corps minéraux, que nous étudions de libérer l'azote en oxydant la substance par un courant d'oxygène plutôt que par de l'oxyde de cuivre. On avait d'ailleurs l'avantage ainsi d'avoir dans la nacelle après combustion le pentoxyde de vanadium dont le pesée donnait la teneur en vanadium.

On produit l'oxygène par électrolyse d'une solution d'acide sulfurique à 10 0/0 contenue dans un tube en U. Les électrodes sont deux lames de platine de 4 cm² de surface chacune. Le courant d'électrolyse est le continu 110 volts. Sur le circuit on place en série une lampe à filament de charbon de 50 bougies. La branche du tube en U de l'électrolyseur correspondant à l'anode est reliée par une soudure avec un barboteur contenant une solution sulfurique d'iodure de potassium. Celle-ci est destinée à décomposer l'ozone formée dans l'électrolyse en quantité suffisante pour attaquer les caoutchoucs.

Le gaz carbonique est fourni par un appareil de Kipp contenant du marbre lavé à l'acide chlorhydrique. Un tube en T muni d'un robinet à 3 voies permet d'introduire soit l'oxygène soit le gaz carbonique dans le tube à combustion.

Le tube à combustion a 95 cm, il est plus long que celui d'un Dumas ordinaire. Il est en quartz opaque. La partie antérieure est laissée vide : 5 cm. en dehors de la grille 10 cm. destinés à recevoir la nacelle; les 12 cm. suivants sont remplis par de l'oxyde de cuivre en bâtonnets serré entre deux tampons d'amiante. Cet oxyde formera avec les traces d'hydrogène du courant gazeux de l'eau qui ne faussera pas le taux d'azote. On termine le remplissage par deux rouleaux de toile de cuivre

réduit qui occupent au total 60 cm. en laissant libre les 7 derniers centimètres qui sont hors de la grille.

Le cuivre retient l'excès d'oxygène, les halogènes et décompose les oxydes de l'azote formés éventuellement.

L'azote est recueilli dans un azotomètre de Dumas à fond de mercure contenant une solution de potasse à 23 %.

L'analyse se fait comme un Dumas ordinaire en balayant l'air de l'appareil par un courant de gaz carbonique, puis portant au rouge la colonne d'oxyde de cuivre et de cuivre. On admet alors l'oxygène pendant qu'on chauffe la substance d'abord avec précaution, puis plus fortement pour terminer au rouge. On balaye enfin l'azote après combustion par un nouveau courant de gaz carbonique.

Avec les produits que nous avons employés la combustion était très régulière, sans emballement, elle était prolongée pendant une heure. La durée totale de l'opération était d'environ deux heures.

Dosage de l'azote ammoniacal.

Il était intéressant dans plusieurs cas de pouvoir faire la différence entre l'azote ammoniacal et l'azote total. En nous basant sur ce que dans nos produits, l'azote non ammoniacal était à l'état de sels non décomposables par l'acide sulfurique à la température et aux dilutions auxquelles nous travaillions, nous avons utilisé la méthode alcalimétrique par retour. Le produit est dissous dans une quantité connue d'acide sulfurique décimormal, suffisante pour saturer tout l'ammoniaque libre, et on titre l'excès d'acide par de la soude décimale. La seule difficulté est la teinte opaque très foncée de la liqueur dès que la soude commence à saturer l'excès d'acide.

On a employé pendant quelque temps la fluorescéine comme indicateur, mais l'opalescence, indice de la réaction alcaline n'était nettement visible avec les

liqueurs décinormales qu'après qu'on eut dépassé la neutralité de plusieurs centimètres cubes. On a recours à la méthode potentiométrique pour étudier la courbe de neutralisation du liquide acide par la soude.

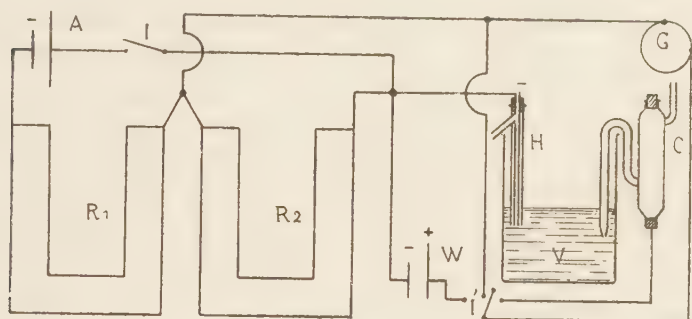


Figure 3

Dosage de l'azote ammoniacal

Schéma du montage

A Accumulateur	W élément Weston.
R ¹ , R ² boîtes de résistances	G Galvanomètre
I Interrupteur	C Electrode à calomel.
I' Manipulateur à trois directions	H Electrode à Hydrogène.
V Vase de neutralisation.	

La pile dont on mesure la force électro-motrice est constituée par une électrode au calomel à solution saturée de chlorure de potassium comme électrode de référence, par le liquide acide et par une électrode à hydrogène comme électrode indicatrice.

Le potentiomètre est formé de deux boîtes de résistances semblables de 1110 ohms et d'un galvanomètre à cadre mobile. Un accumulateur fournit la force électromotrice d'opposition. On en vérifie la constance périodiquement à l'aide d'un élément de Weston. Le schéma montre le montage (figure 3). On voit que si on appelle E la force électromotrice de l'accumulateur débitant sur la somme des résistances $R_1 + R_2$ et

x celle de la pile débitant sur la résistance R_2 la condition pour que le galvanomètre reste au zéro est :

$$\frac{x}{E} = \frac{R_2}{R_1 + R_2}$$

Pratiquement, comme au cours d'une expérience E garde une valeur constante, d'ailleurs mesurée par rapport à l'élément de Weston, et comme on s'arrange pour maintenir $R_2 + R_1$ également constante, les variations de x sont proportionnelles à R^2 . La courbe de titrage pourra donc être tracée en prenant comme ordonnée la résistance R_2 et en abscisse le nombre de centimètres cubes de soude décinormale ajoutés.

Les inflexions correspondent à la neutralisation.

La figure 4 représente quelques-unes des courbes ainsi obtenues.

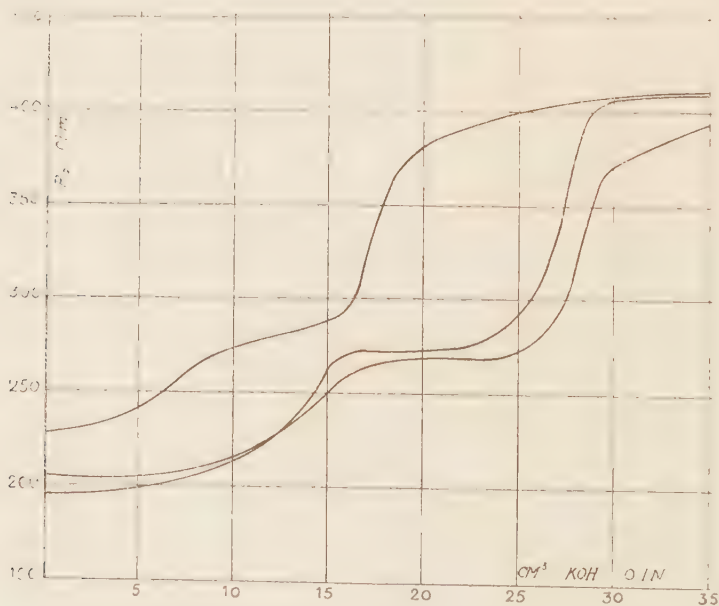


Figure 4

Dosage de l'Azote ammoniacal. Courbes de neutralisation.

Les deux inflexions que l'on obtient dans le cas de l'imide hypovanadique correspondent à la neutralisation des deux acidités de l'acide sulfurique en excès.

Il est à remarquer que sur ces courbes on ne peut guère être sûr à 0,5 centimètre-cube de liqueur décimale en plus ou en moins du point de neutralisation.

Dosage du Chlore :

On a constamment dosé le chlore pondéralement par précipitation en milieu nitrique à l'état de chlorure d'argent.

Deux cas se sont présentés :

1^o La liqueur contenant le chlore provient de l'oxydation du vanadium par le permanganate, on ajoute alors de l'acide nitrique puis du nitrate d'argent, on chauffe à ébullition ou on laisse déposer le précipité pendant une nuit avant de filtrer sur creuset d'alundum Norton. On sèche à l'étuve à 135°, on place le creuset qui est très hygroscopique dans un pèse-filtre et on pèse.

2^o La liqueur contenant le chlore provient de la filtration de l'argent réduit par l'oxydation du vanadium en milieu ammoniacal. Dans ce cas, on ajoute de l'acide nitrique en excès, le chlorure d'argent précipite légèrement teinté en jaune par du vanadate d'argent. Celui-ci est entraîné malgré la présence de l'acide nitrique. Après chauffage pour rassembler le précipité on filtre sur un filtre ordinaire, on lave à l'acide nitrique faible, puis à l'eau et on redissout le précipité sur filtre par l'ammoniaque. On refait dans le filtrat une précipitation par l'acide nitrique et quelques gouttes de nitrate d'argent. Le chlorure d'argent obtenu cette fois est parfaitement pur. On opère alors comme d'habitude.

Dosage du carbone et hydrogène :

On a employé la méthode classique avec les modifications de détails suivantes : tube à combustion en quartz plus long (95cm), grille plus longue également (80 cm.), compartimentée plus efficacement que la grille ordinaire et permettant d'éviter plus facilement les emballements.

CHAPITRE II

Action de l'ammoniac sur l'oxychlorure de Vanadium

I

ÉTUDE DE LA RÉACTION

Nous nous sommes d'abord proposé de préparer le composé que Berzelius et ses successeurs appellent le superchlorure de vanadium ammoniacal, d'en faire l'analyse et de nous rendre compte de sa définition.

Les conditions qu'on observe dans cette réaction sont :

- 1^o Parfait état de dessiccation des corps réagissants ;
- 2^o Absence d'air ;
- 3^o Précautions pour éviter la volatilisation soit de l'oxychlorure de vanadium soit des corps formés dans la réaction.

L'appareil très simple [figure 5], est constitué par un gros tube à essai en pyrex L [diamètre intérieur 4 cm., hauteur 15 cc] fermé par un bouchon de caoutchouc B percé de deux trous. Dans l'un passe le tube d'amenée du gaz ammoniac T, dans l'autre la tubulure d'un réfrigérant ascendant R. Le bouchon de caoutchouc est entouré d'une capsule C en papier à filtrer portant un seul trou au passage du tube T. Elle forme ainsi filtre empêchant les particules solides formées de monter dans le réfrigérant. Le tube est maintenu dans un bain d'eau à la température ordinaire [15 à 17°].

L'oxychlorure de vanadium est contenu dans une petite ampoule de verre A. Sa pesée à vide puis une fois remplie et scellée donne le poids de VOCl_3 mis en jeu. On place l'ampoule dans le tube, on ferme le bouchon et on fait arriver l'ammoniac pour chasser l'air de l'appareil. On casse alors l'ampoule par une secousse du tube. Immédiatement celui-ci se remplit de fumées blanches et s'échauffe fortement. On poursuit la réaction en faisant arriver l'ammoniac à raison d'une bulle par seconde dans le barbotteur et en agitant de temps en temps le tube laboratoire.

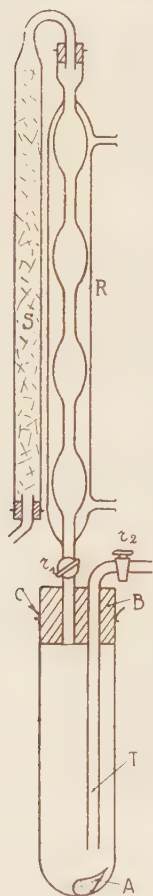


Figure 5

A Ampoule à

C Capsule de papier filtre

S sécheur à potasse

R2 Arrivée d' NH_3 .

La fin de la réaction est indiquée par la diminution de l'opacité des fumées dans le tube, ce qui permet de constater la disparition du liquide et son remplacement par un produit pulvérulent dont la teinte va du gris clair au gris foncé, rassemblé principalement au fond du récipient mais tapissant également les parois et le tube d'amenée de l'ammoniac. On arrête alors le courant d'ammoniac et retire le tube T en le faisant glisser verticalement dans le bouchon de caoutchouc ; le produit qui s'y trouve collé tombe ainsi presque intégralement dans le fond du tube, on enlève le bouchon, on tapote également la capsule de papier filtre avant de l'enlever. On ferme avec un bouchon de liège et on pèse de manière à avoir une idée du rendement de l'opération. On a

$$\begin{aligned} \text{Tare} &= \text{tube} + \text{ampoule vide} + p \\ \text{Tare} &= \text{tube} + \text{ampoule} + \text{VOCl}_3 + p' \\ \text{Tare} &= \text{tube} + \text{ampoule cassée} + \text{produit} + p'' \end{aligned}$$

d'où si on appelle, dans ce cas, rendement de l'opération le rapport du poids de corps produit au poids de VOCl_3 .

$$R = \frac{p - p''}{p - p'}$$

Nous avons fait trois opérations dans ces conditions. Dans l'une d'elle le tube T plongeait dans l'oxychlorure de vanadium ; dans la seconde le tube débouchait à environ 1 cm. de la surface du liquide ; dans la troisième à 3 ou 4 cm. Les rendements ont cru dans l'ordre de ces opérations en même temps que la teinte s'éclaircissait.

Opération I :

$$\begin{array}{l} p = 9,45 \\ p' = 8,18 \\ p'' = 7,75 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} p - p' = 1,27 \\ p - p'' = 1,70 \end{array} \right. \quad R = \frac{1,70}{1,27} = 1,34$$

Opération II :

$$\begin{array}{l} p = 9,63 \\ p' = 8,74 \\ p'' = 8,33 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} p - p'' = 0,89 \\ p - p'' = 1,30 \end{array} \right. \quad R = \frac{1,30}{0,89} = 1,46$$

Opération III :

$$\begin{array}{l} p = 5,22 \\ p' = 4,63 \\ p'' = 2,78 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} p - p' = 1,59 \\ p - p'' = 2,44 \end{array} \right. \quad R = \frac{2,44}{1,59} = 1,53$$

Pour l'analyse on transvase les produits de la réaction qui sentent fortement l'ammoniac dans des pèse-filtres bouchés à l'émeri renversés sur des petites cuves à mercure. Le mercure forme joint et empêche les produits de s'altérer par infiltration d'air et d'humidité.

Le poids de matière est donné par tarage du pèse-filtre plein, puis partiellement vidé de son produit.

Voici les résultats.

				at %	%	
Substance				0,2501		
I	V^{IV}	$\text{Mn O}^4 \text{ K}$	N/10	9,9 cm ³	0,395	20,2
	$\text{V}^{\text{IV}} + \text{V}^{\text{V}}$	$\text{Mn O}^4 \text{ K}$	N/10	10,6 cm ³	0,424	22,1
	N total	$\text{SO}^4 \text{ H}^2$	N/10	38,3	1,530	3,6
	Cl	Cl Ag		0,452	1,260	44,7

				at	%	%
substance				0,2858		
II	V ^{iv}	MnO ⁴ K	N/10	10,3	0,360	18,3
	V ^{iv} + V ^v	MnO ⁴ K	N/10	11,3	0,395	20,2
	N total	SO ⁴ H ²	N/10	54,0	1,885	26,4
	Cl	Cl Ag		0,2437	1,185	42,1
				at	%	%
substance				1,2688	divisée en 4	
III	V ⁴	Ag		0,1187	0,346	17,6
	V ⁴ + V ^v	V ² O ⁵		0,1081	0,376	19,2
	N total	SO ⁴ H ²	N/10	65,1	2,05	28,7
	Cl	Cl Ag		0,5075	1,113	39,6

Si on compare les rapports $V^{iv}/V^{iv}+V^v$:

I	II	III
0,93	0,91	0,92

on voit qu'ils sont sensiblement constants.

Si on ne se préoccupe pas des différents états d'oxydation du vanadium et de la présence indubitable du chlorure d'ammonium pour regarder les produits obtenus comme des composés d'addition de $VOCl^3$ et de NH^3 , on a :

I	II	III
$VOCl^3$, 3,6 NH^3	$VOCl^3$, 4,77 NH^3	$VOCl^3$, 5,45 NH^3

Vérifiant bien les rendements obtenus puisqu'on trouve :

1,35	1,47	1,54
------	------	------

mais qui ne correspondent pas à des corps définis.

Le grand dégagement de chaleur, la variation du rendement avec l'éloignement de l'arrivée de l'ammoniac de l'oxychlorure de vanadium, c'est-à-dire avec la brutalité plus ou moins grande de la réaction nous

poussent à essayer de nous rendre maître de l'élévation de température.

Le premier moyen mis en œuvre fut le refroidissement extérieur du tube par immersion dans un vase Dewar contenant un mélange de neige carbonique et d'acétone. L'appareil était identique au précédent, à part que le réfrigérant ascendant inutile était remplacé par un simple tube relié au sécheur à potasse. On fait déboucher le tube à ammoniac un peu au dessus du liquide. Nous avons pu constater que VOCl^3 est encore un liquide très mobile à -80° . Après le bris de l'ampoule l'ammoniac met assez longtemps avant de réagir, puis la réaction se fait brusquement. On a continué à liquéfier du gaz ammoniac pendant 2 heures pour être bien sûr d'atteindre le terme de la réaction. On a ensuite laissé se réchauffer le tube et obtenu un produit gris brun assez clair.

Le rendement déterminé comme précédemment est 1.41.

L'analyse donne

	substance 1.1746				divisée en 2	
					at %	%
sur 0.5872	V ^{iv}	MnO ⁴ K	N/10	14,9	0,254	12,9
	V ^{iv} + V ^v	MnO ⁴ K	N/10	21.95	0,374	19,0
	N total	SO ⁴ H ²	N/10	112,8	1,920	26,8
	Cl	Cl Ag		0,9382	1,112	39,6
	V ^{iv}					
	rapport $\frac{\text{V}^{\text{iv}}}{\text{V}^{\text{v}} + \text{V}^{\text{iv}}} : 0,68$					
	VO Cl ³ 5.14 NH ³					
	rendement d'après l'analyse 1.50.					

On n'obtient pas cette fois encore de composé défini. Nous croyons donc fondé de dire que le chlorure de vanadium ammoniacal de Berzelius n'est pas un composé défini mais un mélange.

On peut alors employer une seconde méthode qui consiste à diluer le réactif liquide par un solvant neutre,

c'est-à-dire attaquable ni par l'oxychlorure⁶ de vanadium ni par l'ammoniac, ni par leur produit de combinaison. Ce solvant aura pour rôle d'éviter par sa capacité calorifique une élévation de température : ce sera le volant thermique de la réaction. L'éther aux basses températures, le tétrachlorure de carbone entre -10 et $+70^{\circ}$, le tétrachloréthane entre $+70^{\circ}$ et $+140^{\circ}$ conviennent très bien.

Il est alors naturel d'admettre que les échauffements locaux étant ainsi évités dans la mesure du possible, la température à laquelle se fait la réaction a une influence sur la composition des produits qui en résultent. On a donc entrepris l'étude de cette composition pour des réactions faites à différentes températures. L'appareil employé (figure 6) est l'appareil précédent, mais le bouchon de caoutchouc

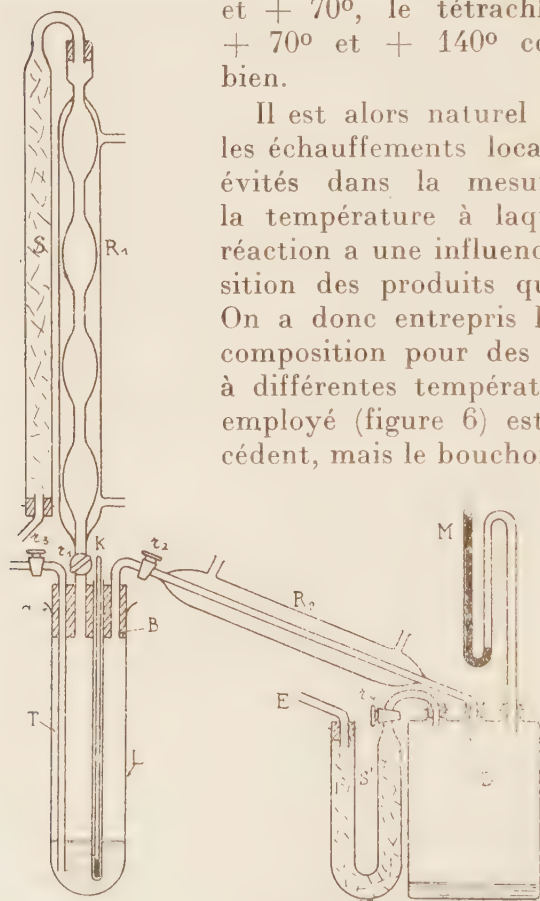


Figure 6

- C Capsule en papier filtre
- D Flacon recueillant le solvant
- E Tubulure vers la trompe
- K Thermomètre
- M Manomètre
- SS' Sécheurs à potasse.

B qui ferme le tube laboratoire L porte 4 trous par lesquels passent le tube T d'arrivée de l'ammoniac, la tubulure d'un réfrigérant R_1 qui peut être fermée par un robinet r_1 , un tube coudé portant

aussi un robinet r_2 et réuni à un réfrigérant descendant oblique R_2 , un tube fermé à l'extrémité inférieure, dans lequel on peut glisser un thermomètre K. Le tube laboratoire plonge dans un milieu thermostatique variant suivant la température à obtenir.

A — 80° on emploie le mélange acétone-neige carbonique placé dans un vase de Dewar. A — 20° le mélange de glace et de chlorure de sodium qui donne une température constante à un degré près. 10° la glace fondante.

Entre 15 et 100° on a employé un bain d'eau réglé à la température désirée par un régulateur à mercure agissant sur le bec Bunsen de chauffage. La température était maintenue constante à $\pm 1^\circ$.

Pour les températures supérieures, on a employé des bains formés par des solutions concentrées de chlorure de calcium ou par de l'acide sulfurique avec régulateur de température. Le procédé le plus pratique est un petit four électrique à résistance dont le tube de large diamètre (5 centimètres) est manchonné par un tube de fer pour régulariser la température, et fermé à la partie inférieure par un bouchon d'amiante. On règle la température par une résistance variable placée en série sur le circuit.

Marche d'une opération : On fait des solutions à 5 % d'oxychlorure de vanadium dans les différents solvants bien desséchés. On les conserve dans des flacons bouchés à l'émeri. Pour faire une opération on verse dans le tube laboratoire environ 50 centimètres cubes de solution (jusqu'à un trait de jauge marqué une fois pour toutes sur le tube), et on ferme rapidement avec le bouchon de caoutchouc muni de sa capsule de papier filtre et de ses tubes, thermomètre et réfrigérant, le robinet r_1 étant seul ouvert. On porte le tube à la température désirée, quand celle-ci reste constante, on fait passer le courant d'ammoniac à raison d'une bulle par seconde ce qui correspond à un débit d'environ 1.500 cc. à l'heure.

Dès les premières bulles d'ammoniac, il se forme des grumeaux bruns dans le liquide pendant qu'à la surface viennent crever des petits nuages blancs qui emplissent tout le tube si on force le courant gazeux. Au bout d'une heure et demie environ tout le VOCl_3 est transformé, on continue à faire passer l'ammoniac pendant une demi-heure. On ferme r_1 , on ouvre r_2 , on porte le tube laboratoire à une température voisine de celle d'ébullition du diluant pendant qu'en E on fait le vide avec la trompe à eau. On maintient un vide de 15 à 20 m/m de mercure en admettant pendant toute la distillation du diluant un léger courant d'ammoniac.

Quand aucune goutte de liquide ne tombe plus dans D on ferme r_4 et on laisse entrer l'ammoniac dans L jusqu'à ce que la pression atmosphérique soit rétablie dans l'appareil. On ouvre alors r_1 pour bien saturer le produit en gaz ammoniac. On arrête l'opération quand le produit est tout-à-fait blanc. La durée totale de l'opération est d'environ 3 heures et demie.

Pour les opérations faites dans l'éther à basse température, on a évité de distiller le dissolvant parce qu'on a remarqué la facile décomposition du produit. On fait l'analyse sur le produit global dissous dans l'acide sulfurique titré, en évaporant l'éther par ébullition de la solution.

Analyse. — Pour éviter toute décomposition du produit pendant les transvasements à l'air libre on ajoute directement dans le tube L un excès de solution titrée d'acide sulfurique. On transvase dans une fiole jaugée de 500 cc. la liqueur bleue obtenue et sur 5 parties de 100 cc on dose :

- 1° Vanadium total
- 2° Vanadium tétravalent par l'argent ;
- 3° Azote ammoniacal puis azote total.
- 4° Vanadium tétravalent puis Vanadium total par le permanganate à titre de vérification ;
- 5° Chlore.

Résultats : Les résultats ainsi obtenus ne donnent que la valeur des rapports atomiques obtenus des divers éléments dans les produits obtenus sans valeur absolue puisqu'on n'a pas déterminé les poids des prises d'essais. Nous les avons rapportés à 1 atome de vanadium dans le tableau ci-dessous.

Solvant	Température	V ⁴ +V ⁵	V ⁴	V ⁵	N total	N NH ³	Cl	N combiné
Ether	80	1,00	0,112	0,888	8,86	5,75	2,99	0,12
	80	1,00	0,229	0,771	9,12	5,91	3,00	0,21
	-20	1,00	0,565	0,435	9,68	6,07	3,03	0,58
	0	1,00	0,620	0,380	5,77	2,46	3,00	0,61
C ² H ⁴	0	1,00	0,613	0,387	6,31	2,73	2,97	0,61
	15	1,00	0,603	0,397	—	—	—	—
	18	1,00	0,612	0,388	6,12	2,50	3,00	0,62
	35	1,00	0,645	0,355	—	—	—	—
C ² H ² Cl ⁴	70	1,00	0,649	0,351	6,30	2,65	3,02	0,63
	70	1,00	0,649	0,351	6,07	2,43	3,00	0,64
	70	1,00	0,711	0,289	—	—	—	—
	80	1,00	0,86	0,14	6,16	2,29	2,99	0,88
	85	1,00	0,91	0,09	6,22	2,27	3,00	0,95
	100	1,00	0,958	0,042	—	—	—	—
	115	1,00	0,988	0,002	—	—	—	—
	125	1,00	1,00	0,00	—	—	—	—
	145	1,00	0,999	0,001	—	—	—	—

Action de NH³ sur VOCl³ aux différentes températures

Tableau donnant, en nombre d'atomes des différents éléments combiné à un atome de vanadium total, la composition des produits résultants.

Interprétation :

De l'examen des chiffres obtenus on remarque :
 1^o Qu'exception faite des opérations à basses températures la quantité d'azote total pour 1 atome de vanadium est sensiblement constante et égal à 6. Les variations observées sont dues à la variation de la quantité d'ammoniac libre qui reste adsorbé dans le produit.

Les quantités d'azote total et ammoniacal sont particulièrement grandes aux basses températures. Ce fait est explicable par la façon dont ces produits sont dissous à ces températures dans l'acide sulfurique titré : ils retiennent de grande quantité d'ammoniac. On justifie ainsi l'hypothèse à vérifier ultérieurement, que même à basse température la quantité d'azote total liée à un atome de vanadium est 6 atomes d'azote.

2^o La quantité d'azote exprimée en atome obtenue par différence :

$$N \text{ combiné} = N \text{ total} - (N_{\text{ammoniacal}} + N \text{ fixé au chlore})$$

et qui est l'azote qui reste fixé au vanadium à l'état d'hypovanadate ou de vanadate dans la solution est égale au nombre d'atomes de vanadium tétravalent ;

3^o La quantité de vanadium tétravalent croît régulièrement avec la température comme le montre la courbe (figure 7).

4^o La quantité d'azote ammoniacal, exception faite des basses températures, est sensiblement égale à

$$N_{NH_3} = 2 + V^{+3} - 3 - V^{+4}$$

De l'ensemble de ces résultats on peut conclure que dans les conditions où nous sommes placés l'ammoniac agit sur l'oxychlorure de vanadium pour donner du chlorure d'ammonium et à basse température un dérivé du vanadium pentavalent, à température élevée un dérivé du vanadium tétravalent, entre les températures extrêmes un mélange des deux.

Les valeurs des rapports V/N total, de V^4/N combiné, la remarque sur la valeur de l'azote ammoniacal, l'existence des valences induisent aux formules suivantes :

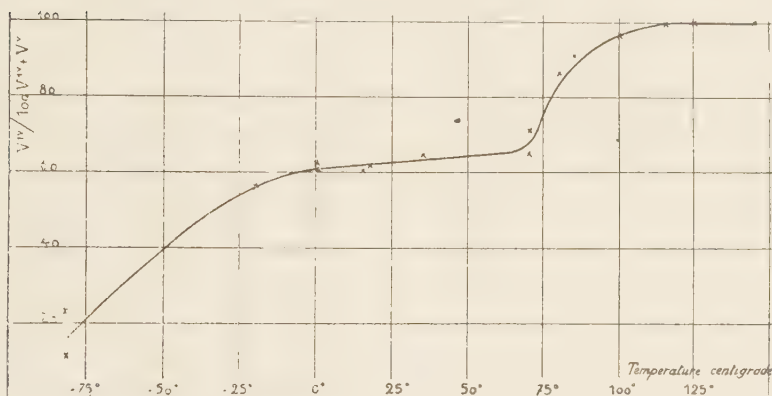
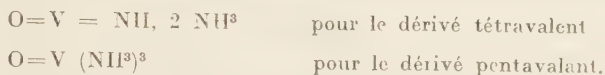
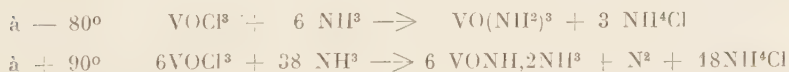


Figure 7

Courbe donnant le rapport du vanadium tétravalent au vanadium total dans les produits obtenus aux différentes températures.

Enfin le palier présenté par la courbe de la figure 7 entre 0 et 70°, palier dont l'ordonnée est voisine de 66,6, milite en faveur de l'existence d'un composé $2 VONH, 2NH^3, VO [NH^2]^3$.

Les réactions de formation de ces composés peuvent s'écrire :



II

AMIDES

Préparation de l'amide orthovanadique



L'étude que nous venons de faire de la réaction nous fournit les principaux éléments de cette préparation. Nous savons qu'il faut opérer dans l'éther à -80° . La courbe nous montre qu'il faut éviter tout échauffement local, par conséquent faire arriver lentement l'ammoniac dans le liquide et agiter fréquemment.

La difficulté de cette préparation tient à deux causes principales : la presque insolubilité de l'ammoniac dans l'éther à -80° et la grande facilité avec laquelle l'amide se transforme partiellement en imide au cours du réchauffement. Après de nombreux essais infructueux nous nous sommes arrêtés à la technique suivante.

Appareil. - L'appareil est le même que celui employé pour la préparation de l'imide (figure 6), on a supprimé seulement le réfrigérant ascendant. On fait déboucher le tube d'arrivée de l'ammoniac à 2 centimètres au-dessus de la surface du liquide.

On place dans l'appareil 50 cm³ d'une solution d'oxy-chlorure de vanadium à 5 % dans l'éther sec. La coloration de la solution est rouge ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ *Remarque* : La solution ne doit pas avoir été faite depuis plus de quinze jours et doit être conservée à l'abri de la lumière. On a constaté, en effet, qu'avec le temps et la lumière, la solution s'altère et laissait déposer des cristaux d'un composé d'addition $\text{VOCl}^3, (\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{O}$ obtenu en tube scellé par Bedson ⁽²⁾, corps qui se décompose à son tour en VOCl^2 et $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$ ainsi que le décèle la couleur bleu de la solution et l'odeur du chlorure d'éthyle : le liquide se transforme encore et donne un liquide brun.

⁽²⁾ BEDSON. — *Ann. Liebig*, 180, page 235. — 1876.

On ouvre le robinet r_2 et on immerge le tube dans un vase de Dewar contenant un mélange de neige carbonique et d'acétone. Quand l'équilibre de température est atteint, on admet l'ammoniac à raison d'une bulle par seconde. On agite de temps en temps au début, fréquemment à la fin de la réaction. La réaction se fait surtout pendant l'agitation et sur les parois du tube.

Si on n'agite pas, une couche d'ammoniac se forme au-dessus de la solution étherée et la réaction s'arrête. Si à ce moment on agite violemment, la réaction s'emballé par suite du grand excès d'ammoniac et il se forme de l'imide à côté de l'amide, pourtant une agitation mécanique n'a pas paru présenter d'avantages.

Dans les débuts de l'opération, on ne perçoit que des grumeaux rouges dans le liquide. Vers la fin, on voit se former sur les parois pendant l'agitation un corps jaune. C'est à partir de ce moment qu'on agite fréquemment. Le terme de la réaction est indiqué par la teinte jaune uniforme du contenu du tube. On arrête aussitôt le courant d'ammoniac. On laisse encore séjourner le tube dans le Dewar une nuit. On a remarqué que ce temps de repos augmentait la stabilité du produit à l'élévation ultérieure de température.

On laisse se réchauffer le tube dans l'air puis on distille l'éther sous une pression de 20 m/m en chauffant par un bain d'eau tiède (30 à 40°).

On obtient jamais un produit exempt d'imide. La teneur en cette impureté varie de 5 à 15 % dans les meilleures expériences. De plus l'amide brute obtenue adsorbe très fortement l'éther où elle s'est formée. Cet éther dissout d'ailleurs de l'ammoniac qui modifie les résultats; on ne l'en débarrasse que par une prolongation du temps de distillation de l'éther dans le vide ainsi que le montrent les analyses I et II, faites sur des corps où ces précautions n'avaient pas été prises.

Analyses

I. Substance	0,2072			atome %
N amm.	SO ⁴ H ²	N/10	23,4 cm ³	1,183
V total	MnO ⁴ K	N/10	5,05	0,243
N total	SO ⁴ H ²	N/10	39,65	1,910
Substance	0,2146			
V ^{iv}	MnO ⁴ K	N/10	0,6	0,027
V total	MnO ⁴ K	N/10	5,15	0,240
Cl total	Cl Ag		0,2213	0,718
Substance	0, 4671			
V ^{iv}	Ag		0,014	0,0276

Ce qui donne la composition

VO (NH ²) ³	0,213	×	115	24,5
VO NH, 2 NH ³	0,027	×	116	3,1
NH ³ Cl	0,718	×	53,5	38,3
NH ³	0,463	×	17	7,9
Ether (différence)				26,2
				100,0

II. Substance	0, 5730			atome %
V ^{iv}	MnO ⁴ K	N/10	2,55 cm ³	0,044
V total	MnO ⁴ K	N/10	17,65	0,308
Cl	Cl Ag		0,7551	0,921
N total	SO ⁴ H ²	N/10	109,6	1,915
Substance	0,2224			
N amm.	SO ⁴ H ²	N/10	22,2	0,999

Ce qui donne la composition :

VO (NH ²) ³	0,264	×	115	=	30,4
VO NH, 2 NH ³	0,044	×	116	=	5,1
NH ³ Cl	0,921	×	53,5	=	49,3
NH ³	0,119	×	17	=	2,0
Ether (différence)					13,2
					100,0

III. Substance	0,3688			atomes %
V ^{IV}	MnO ⁴ K	N/10	1,1 cm ³	0,030
V total	MnO ⁴ K	N/10	13,0	0,353
Cl	Cl Ag		0,5588	1,050
N total	SO ⁴ H ²	N/10	79,0	2,14

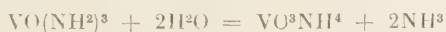
soit la composition

VO (NH ³)	0,323	×	115	=	37.2
VO NH, 2NH ³	0,030	×	116	=	3,5
NH ⁴ Cl	1,050		53,5	=	56.2
NH	0,03	×	17	=	0.5
Erreurs + ether					2.6
					100,0

Propriétés de l'amide ortho-vanadique.

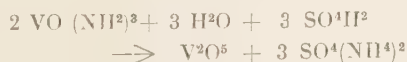
Nous n'avons pas obtenu l'amide ortho-vanadique pure parce qu'elle possède dans l'ammoniac liquéfié une solubilité comparable à celle du chlorure d'ammonium. Elle est toujours restée mélangée au chlorure d'ammonium qui prend naissance dans la même réaction. Elle contient de plus toujours un peu d'imide. A cet état c'est un corps brun très clair, pulvérulent soluble dans l'eau en donnant une solution colorée faiblement en noir par la présence de l'imide, soluble en jaune dans les acides dilués.

L'eau, la vapeur d'eau existant dans l'atmosphère transforme l'amide en métavanadate d'ammonium.



On a même observé cette transformation dans les dessiccateurs à acide sulfurique, dont la tension de vapeur d'eau, en été, était suffisante pour produire l'hydrolyse.

Les acides dilués, principalement l'acide sulfurique dissolvent l'amide en libérant la pentoxyde de vanadium qui colore en jaune la solution pendant que l'acide fixe l'ammoniaque à l'état de sel.



*Essai de préparation
de l'hexaméthylamide ortho-vanadique*



Dans l'intention de vérifier la constitution de l'amide ortho-vanadique nous avons essayé de préparer un dérivé de substitution en remplaçant les atomes d'hydrogène fixés à l'azote par des radicaux organiques tel que CH_3 . Nous avons pensé : 1° qu'une telle amide serait plus stable et par conséquent plus facile à obtenir que l'amide non substituée ; 2° qu'on pourrait l'obtenir dans un large intervalle de température et par exemple à la température ordinaire. Ces hypothèses ne se sont pas vérifiées.

Expériences. — Dans l'appareil décrit pour la préparation de l'amide ortho-vanadique (figure 6) on place 50 cm³ d'une solution d'oxychlorure de vanadium à 5 % dans l'éther sec. Le tube débouchant ici dans le liquide. On ouvre le robinet r_2 et on immerge le tube dans un Dewar contenant le mélange acétone-neige carbonique, ou dans un bain d'eau suivant la température à obtenir. Quand l'équilibre de température est atteint on admet la diméthylamine contenue dans une bombe de Mahler à raison d'une bulle par seconde. On agit comme pour l'amide. A — 80°, au fur et à mesure de l'arrivée de l'amine, il se forme au fond du tube un produit jaune, gluant, collant à la paroi. Tout l'oxychlorure de vanadium est transformé en 3 heures environ.

Dans une première opération on a ajouté directement dans le tube une quantité connue d'acide sulfurique titré, avant reheating du tube et distillation de l'éther, et on a dosé sur des parties aliquotes les éléments habituels : résultat I.

Dans une seconde opération on a laissé se réchauffer le produit formé comme précédemment. On constate

que le produit jaune devient blanc à la température ordinaire pendant que l'éther d'abord coloré en jaune devient incolore. La distillation de l'éther à la température ordinaire sous une pression de 12 m/m de mercure laisse un produit blanc visqueux qui sent l'éther et l'amide encore incomplètement éliminés. On dissout ce produit dans une quantité connue d'acide sulfurique titré et on dose comme précédemment les éléments habituels : résultat II.

	I	II	Rapporté à 1 atome de V	
V ⁴	traces	traces	traces	traces
V ⁴ + V ⁵	9,5	4,5	1	1
Cl	29	13,5	3	3
N total	240	91,3		
N amm.	211	76,6	22,2	17
N combiné	29	14,7	3	3

Les quantités considérables d'azote proviennent de l'excès d'amine qui n'a pas été éliminé dans le cas I, et très imparfaitement dans le cas II.

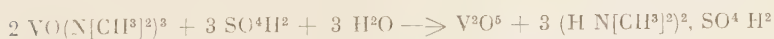
De ces analyses il ressort qu'on peut interpréter la composition des produits comme répondant à :



où $n = 19,2$ dans le premier cas

$n = 14$ dans le second.

L'azote fixé sur le vanadium est dosé comme azote aminé de même que l'azote de l'amide orthovanadique est dosé à l'état d'azote ammoniacal. Comme l'amide, l'hexaméthylamide orthovanadique se décompose en effet dans les acides dilués suivant :



Dans le but d'avoir un produit plus pur pour l'analyse centésimale, nous avons répété l'expérience précédente, nous avons soigné la distillation de l'éther puis placé le corps blanc dans le vide phosphorique pendant

16 heures. Le produit se transforme peu à peu en une masse visqueuse noir verdâtre. Il en est de même du corps conservé dans le vide sec ou dans l'air sec.

L'analyse du produit ainsi transformé donne

Substance	0,3475	
V ⁴	0,100	at ° ₀
V ⁴ +V ⁵	0,215	
N	1,192	
Cl	0,645	

Si on admet que le produit contenant le vanadium tétravalent est constitué par de la tétraméthyl-imide hypovanadique cette analyse correspond à

VO = ([CH ³) ² N) ²	155	× 0,100 =	15,5
VO ([CH ³) ² N) ³	199	× 0,115 =	22,9
(CH ³) ² NH, HCl	81,5	× 0,645 =	51
Ether (différence)			10,6
			100

Il semblerait donc que l'hexaméthyl amide se transforme partiellement suivant un mécanisme inconnu en tétraméthyl-imide.

A 20°, on observe deux résultats différents suivant qu'on opère dans l'éther ou le tétrachlorure de carbone. Dans l'éther, l'amine forme au fur et à mesure de son arrivée dans le liquide un produit noir analogue à celui qui résulte de la décomposition de l'hexaméthylamide. Dans le tétrachlorure, au contraire, on obtient un produit blanc qui ne s'est transformé en noir que quand on a chauffé pour distiller le diluant sous pression réduite. Les produits finalement obtenus n'ont pas semblé définis : on peut noter cependant que le vanadium était presque entièrement tétravalent indiquant encore la formation d'un composé imidé.

Quoiqu'il en soit, nous croyons avoir montré l'existence de l'hexaméthylamide orthovanadique à basse température, mais nous n'avons pu l'isoler dans les conditions décrites à cause de son instabilité inattendue. Nous avons, en outre, quelques raisons de croire à sa transformation en tétraméthyl-imide hypovanadique.

III

IMIDES

Préparation de l'imide hypovanadique



L'étude systématique de la réaction nous fournit encore tous les éléments de cette préparation. Nous savons qu'il faut opérer à 115° environ dans le tétrachloréthane.

Obtention de l'imide brute :

On emploie l'appareil de la figure 6. On y place 50 cm³ d'une solution d'oxychlorure de vanadium à 5 % dans le tétrachloréthane et r_2 et r_3 étant fermés et le réfrigérant R_1 parcouru par un courant d'eau froide on amène la température du liquide à 115° au moyen du four électrique. On maintient la température constante et on fait arriver l'ammoniac à raison d'une à deux bulles par seconde. On observe la formation de grumeaux bruns dans le liquide et des petits nuages blancs qui viennent crever à la surface. On évite de forcer le courant d'ammoniac, ce qui emplirait le tube d'un nuage blanc de chlorure d'ammonium et le rendrait opaque. La fin de l'opération est indiquée, quand le tube est resté bien clair, par la cessation d'apparition des petits nuages (1 heure et demie environ); on prolonge l'arrivée de l'ammoniac encore pendant une demi-heure.

On ferme alors r_3 , on ouvre r_1 . On a pris soin de faire préalablement le vide dans S' , D et R_2 au moyen de la trompe à eau branchée en E si bien que le tétrachloréthane commence à distiller. On pourrait s'arranger pour maintenir la température simplement constante en augmentant seulement un peu l'intensité du courant

de chauffage pour fournir la chaleur nécessaire à la vaporisation. On préfère augmenter la vitesse de distillation en portant le tube à une température de 150° voisine de celle d'ébullition du tétrachloréthane (145°) ce qui n'a aucun inconvénient au point de vue de la pureté du produit obtenu. On continue la distillation jusqu'à ce qu'aucune goutte de liquide ne se condense dans R^2 . Le produit pulvérulent qui se trouve dans le tube L est brun clair. On ferme r_4 , on laisse se refroidir le tube et se rétablir la pression atmosphérique par l'arrivée de l'ammoniac.

On fait entrer alors 25 cm^3 de tétrachlorure de carbone par le haut du réfrigérant R_1 que l'on distille de nouveau, puis après refroidissement et rétablissement de la pression atmosphérique, nouvelle addition de 25 cm^3 de tétrachlorure de carbone et nouvelle distillation. Ces deux opérations ont pour but d'éliminer complètement le solvant. L'expérience montre, en effet que le tétrachloréthane ne s'évapore jamais complètement tandis que le tétrachlorure de carbone part, lui, très facilement pourvu qu'on prenne soin de pousser assez loin la distillation. On laisse se rétablir la pression atmosphérique pendant le refroidissement et on sature le produit d'ammoniac à la température ordinaire en faisant barbotter le gaz à la sortie du tube, dans un flacon de Durand contenant une épaisseur de mercure de 5 à 7 cm. On arrête la saturation quand le produit est tout à fait blanc.

D'après l'étude de la dissociation de $VONH$, $2NH^3$, on est sûr dans ces conditions d'obtenir, si la température ambiante est inférieure à 20° , un produit défini mélange de une molécule de $VONH$, $2NH^3$ à 3 molécules de NH^4Cl .

Les mesures de rendement ont toujours montré que celui-ci était théorique par rapport au vanadium.

ANALYSES DU PRODUIT BRUT :

Substance		0,3172		at %	at % Calculé
V ^{IV}	MnO ⁴ K	N/10	11,6	0,366	0,362
V ^{IV} + V ^V	MnO ⁴ K	N/10	11,7	0,369	0,362
N	SO ⁴ H ²	N/10	69,1	2,275	2,170
Substance		0,2560			
V ^{IV} + V ^V	V ² (O) ⁵		0,0849	0,365	0,362
Substance		0,2618			
V ^{IV}	Ag		0,1048	0,371	0,362
Substance		0,2205			
N anm.	SO ⁴ H ²	N/10	16,3	0,741	0,723
Cl	Cl Ag		0,3415	1,080	1,085

Obtention de l'imide hypovanadique exempt de chlorure d'ammonium.

Pour débarrasser l'imide hypovanadique du chlorure d'ammonium formé dans la réaction on pouvait essayer plusieurs moyens.

1° On pouvait se baser sur la facile sublimation du chlorure d'ammonium particulièrement dans le vide. En effet, si on calcule, d'après l'équation donnée, la tension de vapeur du chlorure d'ammonium en fonction de la température entre 100 et 400°

$$\log p. = - \frac{0,05223 \times 83486}{T} + 10,0164 \text{ m/m}$$

où p est la tension en millimètres de mercure, T. la température absolue on trouve :

à 100°	0,47 m/m
200°	6,27 m/m
338°	760, m/m

on pourrait penser qu'en plaçant le produit brut dans un vide de l'ordre de 0,01 m/m et à 100° on pourrait volatiliser la totalité du chlorure d'ammonium. Quitte à saturer le VONH par l'ammoniac à basse température et à la pression ordinaire pour avoir VONH,2NH³

Les expériences faites dans ce sens ont montré que ce moyen de purification n'était pas possible par suite de la très faible vitesse de sublimation à cette température. La vitesse ne devient appréciable que vers 300° alors que le VONH se décompose comme nous le montrerons plus loin.

2° On pouvait penser simplement au lavage à l'eau de l'imide brute mais celle-ci s'hydrolyse, comme nous le verrons, très rapidement.

3° On pouvait enfin laver l'imide brute à l'ammoniac liquide, ce qui avait l'avantage de laisser l'imide intacte. Mais l'étude du binaire de cristallisation ammoniac-chlorure d'ammonium montre que la solubilité de ce dernier n'est appréciable qu'à des températures relativement élevées et en tous les cas supérieures à la température d'ébullition normale de l'ammoniac liquide ⁽¹⁾.

à —50°	96,5 molécules NH ³ dissolvent	3,5 molécules NH ⁴ Cl
—40°	95	5
—10°	89	11
+10°	83	17
20°	73	27
30°	72,5	27,5

Il faut donc opérer sous pression et au voisinage de la température ordinaire.

Appareil. — On a imaginé une sorte de Soxhlet travaillant sous pression et permettant un épuisement aussi poussé que l'on veut du chlorure d'ammonium.

L'appareil (figure 8, ¹, ², ³, ⁴) est formé par un tube T en verre vert de 20 $\frac{m}{m}$ de diamètre intérieur, très résistant fermé à une extrémité A. Sur le fond de ce tube repose un tube intérieur en verre mince B de 140 $\frac{m}{m}$ de long qui sert de support au système filtrant D.

(¹) KENDALL et DAVIDSON. — *J. Amer. Soc.* 42, 1141. — 1920.

Le système filtrant est constitué par une bourre de coton de verre serrée entre deux rondelles DD' de fer percées de nombreux petits trous à la périphérie et d'un trou central de 5 $\frac{m}{m}$ de diamètre. Les trous périphériques sont destinés à laisser filtrer le liquide, le trou central à laisser passer un tube de verre E

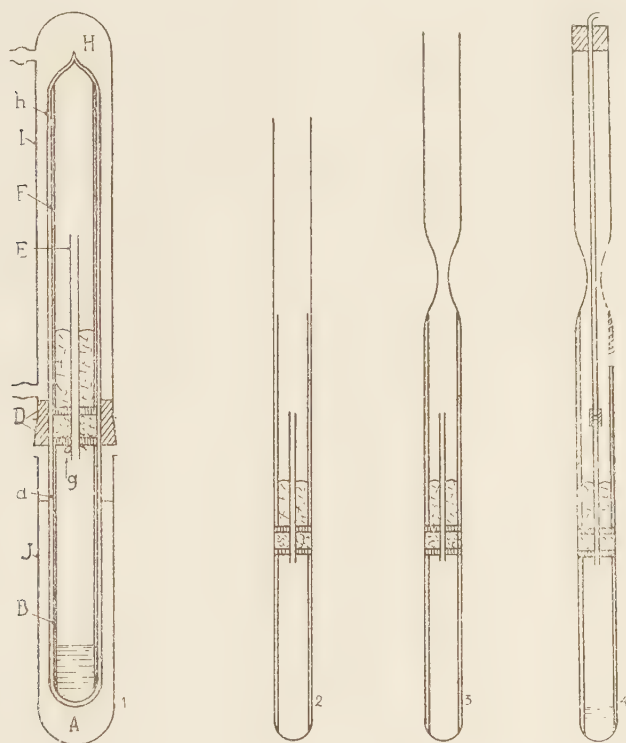


Figure 8

Lavage à l'ammoniac liquide sous pression

1 Appareil en fonctionnement ; 2, 3, 4, Phases du remplissage.

B et F Tubes de soutien du système filtrant.

D Système filtrant.

E Tube déverseur.

gg' Goupilles.

I Réfrigérant

J Jaquette chauffante.

de 120 $\frac{m}{m}$ de long et fixé sur le système filtrant par deux goupilles g g' en fer traversant de part en part le tube. Un tube F analogue au tube B maintient en place vers le haut le système filtrant. Le tube est scellé en H comme on le décrira plus loin. On entoure le tube de deux doigts de gant renversés, en toile métallique, pour éviter les dégâts en cas d'explosion et on fixe sur la partie supérieure un réfrigérant I alimenté par de l'eau de la ville ; la partie inférieure trempe dans un bain-marie J chauffé électriquement à 40° environ.

Remplissage. — On verse de l'imide brute provenant d'une opération dans le tube et on la tasse tout autour de E. (figure 8, ²). On étire le tube en H de manière à avoir un rétrécissement à parois épaisses et capable de laisser passer un tube du diamètre de E (figure 8, ³). On fait passer par ce rétrécissement un tube E' portant fixé à sa partie inférieure un bout de caoutchouc qui permet de relier E' à E avec un peu d'adresse (figure 8, ⁴). On place tout le tube dans la neige carbonique et l'acétone contenues dans un Dewar et on fait arriver de l'ammoniac sec qui se liquéfie dans le fond A du tube. Quand on a une hauteur de 4 cm. de liquide on arrête le courant d'ammoniac, on tire au dehors le tube E' et on ferme le tube en H au chalumeau, le fond A du tube restant dans la neige carbonique. On ajoute alors les treillages de protection, le réfrigérant I, et on porte le tube dans le bain-marie J (figure 8, ¹).

Fonctionnement. — L'ammoniac chauffé par le bain-marie I se volatilise dans l'enceinte inférieure, va se condenser dans la partie supérieure après avoir traversé le tube E et se déverse liquide sur l'imide brute dont elle épuise le chlorure d'ammonium qui passe ainsi à la partie inférieure. La pression qui existe dans l'appareil est celle de la tension de vapeur de l'ammoniac à la température de la paroi froide (15° environ) c'est-à-dire 7,5 atmosphères environ.

L'épuisement se continue régulièrement tant qu'on maintient une différence de température entre les

deux parties de l'appareil. On l'a poursuivi pendant environ 200 heures (8 heures par jour pendant les jours ouvrables d'un mois entier) avant de l'ouvrir.

Pour ouvrir l'appareil on refroidit avec précaution la partie inférieure dans la neige carbonique, on fait un trait de lime en h, et coupe avec une pointe de verre rouge. On laisse le tube se réchauffer et se dégager l'ammoniac, puis on coupe en d. En faisant glisser le système filtrant on recueille l'imide pure avec facilité.

Nota. — La seule difficulté est d'avoir un tube en verre des dimensions indiquées qui résiste à la pression après les deux fermetures A et H.

ANALYSE

Substance	0,2230			at %	gr. %
V ^{IV}	Mn O ⁴ K	N/10	18,9 cm ³	0,846	43,1
V ^{IV} + V ^V	Mn O ⁴ K	N/10	19,1 cm ³	0,856	43,6
Cl				traces	
N total	SO ⁴ H ²	N/10	58,5 cm ³	2,62	36,7
Substance	0,3252				
V ^{IV} + V ^V	V ² (⁵)		0,2516	0,849	43,2
Substance	0,2713				
N ammon.	SO ⁴ H ²	N/10	47,7	1,76	24,6
Calculé pour VONH, . 2NH ³					
V ^{IV}	0,862	at. %	44	%	
V ^{IV} + V ^V	0,862		44		
N total	2,586		36,2		
N amm.	1,724		24,15		

On voit que, à part un léger excès d'ammoniaque dû au mode de fabrication et de purification de l'imide hypovanadique la concordance analytique est satisfaisante.

Préparation de la méthylimide hypovanadique



Pour prouver que l'on avait bien un seul atome d'hydrogène fixé à l'azote nous nous sommes proposé de faire des dérivés de substitution de cet hydrogène,

en le remplaçant par des radicaux organiques tels que $\text{CH}^3\text{—}$ et $\text{C}^6\text{H}^5\text{—}$. Nous avons voulu montrer en même temps qu'on ne formait que l'imide quelque soit la température.

On emploie l'appareil de la figure 6. On y place 50 cm³ d'une solution d'oxychlorure de vanadium à 5 % dans le tétrachlorure de carbone. On opère exactement comme pour l'ammoniac celle-ci étant remplacée par de la monométhylamine contenue dans une bombe de Mahler. On a fait une opération à 70°, les autres à la température ordinaire (18°), on a trouvé les mêmes valeurs du rapport vanadium tétravalent au vanadium total

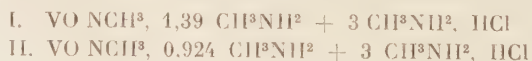
$$\frac{\text{V}^{\text{IV}}}{\text{V}^{\text{IV}} + \text{V}^{\text{V}}} = \text{I}$$

On distille le tétrachlorure de carbone. On laisse se rétablir la pression atmosphérique pendant le refroidissement et on sature le produit de monométhylamine à la température ordinaire, pour essayer d'avoir un produit d'addition avec la monométhylamine, analogue à celui de l'imide hypovanadique avec l'ammoniac.

Les analyses suivantes montrent qu'un tel produit d'addition, s'il existe, est instable à la pression et la température ordinaire.

	ANALYSES			
	I		II	
	at %	%	at %	%
V ^{IV}	0,294	15	0,308	15,7
V ^{IV} + V ^V	0,291	14,8	0,310	15,8
N total	1,593	22,3	1,502	21,05
N add.	0,408	5,7	0,285	4,0
Cl	0,879	31,5	0,925	38,8

Les analyses montrent que le produit I et II correspondent très sensiblement aux formules



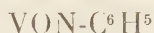
On a alors renoncé à avoir le produit d'addition, qui aurait exigé une étude de la tension de dissociation hors de proportion avec l'intérêt du produit. On a préféré faire la méthylimide hypovanadique exempte d'amine d'addition en plaçant les produits précédents dans le vide sulfurique (pression $15\frac{m}{m}$ de mercure) pendant 48 heures. On obtient ainsi un produit répondant à la formule



ANALYSE

		Substance	0,4000			
I.	{	V ⁴	MnO ⁴ K N/10	13,4	0,335	atome %
		V ⁵ + V ⁴	MnO ⁴ K N/10	13,4	0,335	
		N	SO H ² N/10	56,2	1,405	
		Cl	Cl Ag	0,5749	0,999	
		Substance	0, 062 gr.	0,3655gr. (pour l'Ag)		
II.	{	V ⁴	MnO ⁴ K N/10	10,2	0,333	atome %
			Ag	0,1278	0,324	
		V ⁴ + V ⁵	MnO ⁴ K N/10	10,3	0,337	
		N	SO ⁴ H ² N/10	42,7	1,395	
		Cl	Cl Ag	0,4375	1,008	
			Substance		0,3551	
	C	CO ²	0 2064	1,32		
	H	H ² O	0,201	6,27		
Calculé pour		VO N CH ³ + 3CH ³ NH ² HCl				
		V ⁴	0,335	atome %		
		V ⁴ + V ⁵	0 335			
		N	1,340			
		Cl	1,005			
		C	1,340			
		H	7,05			

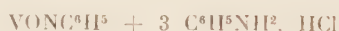
Préparation de la phénylimide hypovanadique



L'appareil est le même que précédemment (figure 6) On a seulement remplacé le tube d'amenée de l'ammoniac par une ampoule à brome, remplie de 7 gr.

d'aniline dans 50 cm³ de tétrachlorure de carbone. Dans le tube on place 50 cm³ d'une solution d'oxychlorure de vanadium à 5 % dans la tétrachlorure de carbone. On reste à la température ordinaire. (Une opération faite à 70° a donné les mêmes résultats). On fait tomber goutte à goutte (1 goutte toutes les 2 ou 3 secondes) la solution d'aniline dans la solution vanadique, on observe une élévation de température en même temps que se forme un produit noir. L'opération est terminée quand toute l'aniline a été versée (45 minutes environ) : la quantité d'aniline ajoutée est en effet en excès par rapport à la quantité théoriquement utile.

Pour avoir le produit pur, il faut éliminer l'aniline en excès. On transvase le contenu du tube laboratoire L dans la cartouche d'un Soxhlet traversé par un courant d'hydrogène et où le liquide d'épuisement est le tétrachlorure de carbone. L'épuisement est poursuivi pendant 2 heures environ, temps nécessaire pour avoir un liquide parfaitement clair dans le Soxhlet. On évapore alors le tétrachlorure de carbone en plaçant la cartouche et son contenu dans une étuve chauffée électriquement à 100° et parcourue par un courant d'hydrogène. Après refroidissement on retire de la cartouche un corps noir qui répond à la formule



ANALYSE

Substance	0.1453		trouvé	calculé
Viv	Ag	0,0293 gr.	9.5	9.33%
Substance	0.1466			
Viv + Vv	V ² O ⁵	0.0238 gr.	9.1	9.33
Substance	0.3012			
N	SO ⁴ H ² N/10	23 cm ³	10.7	10.24
Substance	0.1829			
Cl	Cl Ag.	0.1485 gr.	20.05	19.49
Substance	0.2403			
C	CO ²	0.4610 gr.	52.4	52.70
H	H ² O	0.1059 gr.	4.9	5.30

Propriété de l'imide hypovanadique

L'imide hypovanadique ammoniacale $VONH, 2NH^3$ pure est un corps blanc pulvérulent sentant fortement l'ammoniac par suite de sa dissociation à la pression atmosphérique, soluble dans l'eau en donnant une solution très colorée en noir, soluble dans les acides dilués en donnant des solutions bleues caractéristiques des ions vanadium tétravalents. Insoluble dans l'ammoniac liquide.

L'étude des propriétés de l'imide hypovanadique a été faite sur le produit brut contenant le chlorure d'ammonium, beaucoup plus facile à obtenir. Aucun indice ne nous a permis de voir une gêne pour notre étude dans la présence de ce chlorure.

L'imide brute ammoniacale est un corps également blanc et pulvérulent, sentant l'ammoniac ; soluble dans l'eau en donnant une solution très colorée en noir, soluble en bleu dans les acides dilués.

1^o Action de l'eau à l'abri de l'air.

On dissout dans de l'eau bouillie de l'imide brute, on couvre immédiatement la solution d'une couche de vaseline et on suit en fonction du temps la teneur en ammoniacque libre dans des prises d'essais de même volume. On a dissous 4,211 gr. d'une imide brute dans 1000 cc. d'eau bouillie. Cette imide contenait d'après l'analyse.

V^4	0,357 at 0%
$V^4 + V^5$	0,366
N total	2,07
N amm.	0,654
Cl	1.08

Ce qui permet de calculer les quantités contenues dans 100 cm³ de solution à l'instant initial. Sur des

prises d'essais de 100 cm³ faites après 10 minutes, 30 minutes, 2 heures et demi, 18, 24 et 48 heures, on a refait les mêmes dosages et dressé le tableau suivant.

Temps en heures	V ^{IV}	V ^{IV} +V ^V	N total	N amm.	N NH ⁴ Cl	N comb.
0	150	154	873	271	455	147
0,1	146	154	873	347	—	71
0,5	—	—	—	350	—	68
2,5	—	—	—	365	—	53
18	—	—	—	400	—	18
24	—	—	—	410	—	8
48	—	—	—	420	—	—2

Nombre d'atomes $\times 10^5$ contenus dans 100 cm³ de la solution.

L'examen de ce tableau montre :

1^o Que par action de l'eau sur l'imide hypovanadique il se forme, en absence de l'air, et instantanément un composé qui doit posséder

pour 1 atome de Vanadium total
1 atome de Vanadium tétravalent
0,5 atome d'azote combiné.

2^o Que ce corps se décompose en libérant tout son azote sous forme d'ammoniaque. Nous savons également que ce corps se décompose à l'air pour donner finalement du VO³NH⁴. Nous avons cherché à l'isoler en opérant en absence d'air et en présence d'un grand excès d'ammoniaque pour essayer d'empêcher sa décomposition.

Préparation de l'hypovanadate d'ammonium

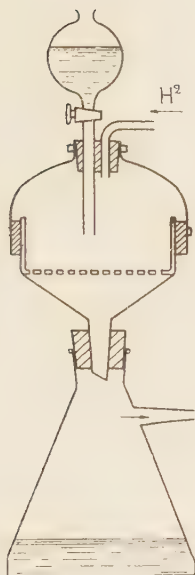


Figure 9
Appareil de lavage
à l'abri de l'air

On place sur le filtre d'un Buchner protégé par une cloche en verre (figure 9) parcourue par un courant d'azote, contre l'oxydation de l'air quelques grammes d'imide hypovanadique brute. Par une ampoule à brome on fait tomber une solution concentrée d'ammoniac. Quand toute l'imide est baignée par la solution on fait le vide pour évacuer celle-ci. On recommence les lavages à l'ammoniacque concentrée 6 à 7 fois en prenant soin d'éviter les rentrées d'air.

On lave à l'éther et on sèche le produit sur le vide sulfurique.

ANALYSE

		Calculé pour $V^{40} (NH_4)_2 3 H_2O$		
		I	II	
V total	46,6	46,7	46,5	
V ^{iv}	45,7	46,0	46,5	
N total	7,1	6,8	6,4	

Le corps brun obtenu est donc l'hypovanadate d'ammonium obtenu par Berzélius ⁽¹⁾, par Crow ⁽²⁾ et par Koppel et Goldmann ⁽³⁾ sous la forme d'aiguilles brillantes en ajoutant une solution bouillante d'un sel hypovanadeux bleu à une solution d'ammoniacque. Bien que notre hypovanadate soit amorphe, comme le leur il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, l'éther, la solution ammoniacale concentrée.

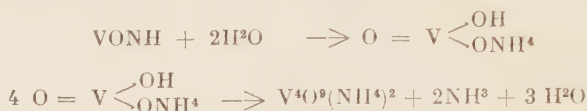
BERZELIUS. — *Pogg. Ann.* 22 — 1 — 1831.

CROW. — *J. Chem. Soc.* 30, 454. — 1876.

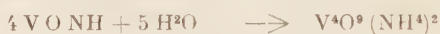
KOPPEL et GOLDMANN. — *Z. anorg. Chem.* 36, 281. — 1903

On peut résumer ainsi l'action de l'eau sur l'imide hypovanadique en absence d'air :

1^o formation de l'hypovanadate d'ammonium $V^4O^9(NH^4)^2$ peut-être par l'intermédiaire de l'hypovanadate normal $OV(OH)(ONH^4)$ suivant :



ou tout au moins suivant :



2^o Ce composé s'hydrolyse à l'abri de l'air :



Berzelius, Crow, Koppel et Goldmann ont employé la réaction dans le sens de droite à gauche pour obtenir l'hypovanadate.

2^o Action de l'eau en présence d'air.

On a opéré comme précédemment : On dissout 2,175 d'imide brute dans 500 cm³ d'eau aérée. Les dosages sur l'imide à l'état solide donnent la composition initiale. On fait des prélèvements de 100 cm³ au bout de 30 minutes, plusieurs heures et 30 heures. La définition du temps n'a pas une grande importance ici parce que la vitesse de la réaction dépend du contact du liquide avec l'air, donc de l'agitation et qu'on n'a pas pris de précautions spéciales pour la rendre régulière. Le dosage du vanadium tétravalent et de l'ammoniaque libre conduit au tableau suivant.

Temps en heures	V ^{IV}	V ^{IV} +V ^V	N total	N nom.	N NH ⁴ cl	N comb.
0	0,357	0,362	2,182	0,732	1,086	0,364
0,5	0,183	—	—	0,920	—	0,176
5	0,105	—	—	0,827	—	0,269
30	0	—	—	0,735	—	0,361

Atomes pour 100 gr. d'imide brute

Si on rapporte à 100 atomes de vanadium total, on voit qu'on a très sensiblement en arrondissant :

Temps	V _v	V _{iv}	N comb.	V _{iv} V _v N	V _v N	VONH
0	0	100	100	0	0	100
0,5	50	50	50	100	0	0
5	71	29	74,5	29	42	0
30	100	0	100	0	100	0

On a placé dans deux colonnes supplémentaires les chiffres correspondants à l'hypothèse de la formation d'un dérivé d'oxydation et d'hydrolyse de l'imide contenant :

1 atome de vanadium pentavalent
 1 atome de vanadium tétravalent
 1 atome d'azote

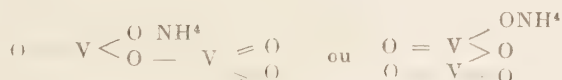
V^{IV} V^V N

qui s'oxyderait à son tour pour donner un composé contenant :

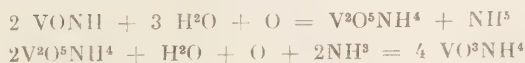
1 atome de vanadium pentavalent
 1 atome d'azote

V^V N

On voit que les chiffres arrondis vérifient bien cette hypothèse et on a réussi à isoler les deux composés : celui en V^{iv} V^v N est le vanadé-vanadate d'ammonium V²O⁵ NH⁴ qu'on peut écrire en mettant les valences en évidence :



l'autre en V^vN est le métavanadate d'ammonium VO³NH⁴.



Préparation du Vanadé-vanadate d'ammonium.

a) On verse de l'imide hypovanadique brute dans une solution concentrée d'ammoniaque. L'imide ne se dissout pas mais se transforme aussitôt en une poudre brune très foncée. Onessore au Buchner et on lave la poudre noire, à l'air, avec de l'ammoniac jusqu'à dissolution complète du chlorure d'ammonium qui accompagne l'imide, on lave une dernière fois à l'éther puis on sèche le produit dans le vide sulfurique ou même à l'étuve à 100°. On obtient un produit microcristallin noir de composition sensiblement constante. Il correspond à la formule $V^2O^5 NH^4$.

Analyses	1	2	3	pour $V^2O^5 NH^4$
V total	49.1	50	49.9	51
V ^{IV}	24.2	26.3	26.9	25.5
N	6.7	6.7	7.0	7.0

Ce Vanadé-vanadate d'ammonium, analogue aux corps V^2O^4 , $V^2O^5 Na^2O$ ou V^2O^4 , $V^2O^5 K^2O$ obtenus par voie sèche par Canneri ⁽¹⁾, se présente comme un produit intermédiaire d'oxydation de l'imide hypovanadique. Son isolement est dû à sa séparation d'avec le milieu où il s'est formé. Sa stabilité provient de ce qu'il n'est plus en contact une fois isolé avec l'eau, l'oxygène et l'ammoniaque.

S'il reste dans la solution mère il se transforme en metavanadate d'ammonium. De même si une fois isolé on le remet dans une solution ammoniacale que l'on laisse à l'air.

b) On obtient également le vanadévanadate d'ammonium en laissant à l'air humide l'hypovanadate d'ammonium pulvérulent, obtenu précédemment, pendant quelques jours.



(1) CANNERI *Gazzetta Chimica Italia* t. 58 p. 6, 1928.

on le constate facilement en dosant le vanadium total et le vanadium tétravalent. Le rapport $V^{IV}/V^{IV}+V^V$ passe de 1 à 0,5.

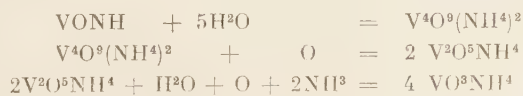
Formations du métavanadate d'ammonium VO^3NH^4

a) Nous avons observé que la solution noire de l'imide, laissée à l'air, devient verte puis finalement incolore au bout d'environ 30 heures. L'imide s'est finalement transformée en métavanadate d'ammonium. Celui-ci est soluble dans l'eau aux concentrations expérimentées, malgré la présence de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium.

On peut faire cristalliser le métavanadate en ajoutant 1 gr. environ d'imide brute dans un becher contenant environ 100 cm³ d'une solution concentrée d'ammoniaque. L'imide se transforme sans se dissoudre en $V^2O^5NH^4$. On laisse à l'air pendant 8 jours et on voit se former petit à petit de petits cristaux blancs de métavanadate transparents et très adhérents au verre.

b) On obtient encore du métavanadate d'ammonium en laissant l'imide brute pendant quelques heures à l'air humide. Le métavanadate blanc obtenu dans ce cas est pulvérulent.

En somme nous avons réussi à montrer et à isoler les différentes phases d'oxydation ammoniacale de l'imide hypovanadique.



Action des acides dilués.

Si au lieu de dissoudre l'imide hypovanadique dans de l'eau pure, on la dissout dans de l'eau contenant assez d'acide sulfurique pour rendre la solution finale-

ment acide on obtient, non pas une solution noire, mais une solution bleue contenant des ions V^{IV} . On constate que cette solution laissée à l'air s'oxyde beaucoup moins rapidement que la solution ammoniacale.

Bien que l'on ne puisse l'isoler on peut admettre qu'il se forme en solution de l'hypovanadate acide d'ammonium $O = V(OH)ONH^4$ qui ne se transforme pas, en milieu acide, en hypovanadate $V^4O^9(NH^4)^2$ par perte d'ammoniaque comme en milieu alcalin. on a la réaction :



l'ammoniaque libre étant saturé par l'acide sulfurique en excès. C'est sur cette propriété de l'hypovanadate en milieu acide, qu'est basé le dosage déjà décrit de l'ammoniaque libre de l'imide. La quantité d'acide titré où l'on dissout l'imide forme du sulfate d'ammonium avec l'ammoniaque libre, mais n'affecte l'ammoniaque fixée sur l'hypovanadate, ni celle fixée sur le chlorure d'ammonium.

CHAPITRE III

Traitement thermique de l'Amide orthovanadique et de l'Imide hypovanadique

A la suite de Berzelius, Uhrlaub, Safarik puis Roscoe ont employé le produit brut de la réaction de l'ammoniac sur l'oxychlorure de vanadium pour faire des azotures de ce métal. Ils chauffaient le produit, que nous savons maintenant être principalement de l'imide hypovanadique, dans un courant d'ammoniac à des températures mal définies mais qu'on peut estimer voisines de 400° pour obtenir le diazoture et de 1000° pour obtenir le monoazoture. Roscoe dans son remarquable travail sur le Vanadium ne semble pas avoir refait le diazoture. Il donne le mode opératoire d'Uhrlaub et interprète les résultats des analyses de celui-ci à la lumière de la connaissance du poids atomique vrai du vanadium 51.3 que ne connaissait pas Uhrlaub. Il ne donne pas de nouvelle analyse personnelle pour ce corps dont l'azote pourtant n'avait pas été dosé.

Nous nous sommes proposé de reprendre cette étude d'une manière systématique.

Pour éclairer la décomposition dans un courant d'ammoniac nous avons été amené à faire quelques expériences dans le vide et dans un courant d'azote, gaz inerte vis-à-vis de notre système, à la température constante de 350-360°.

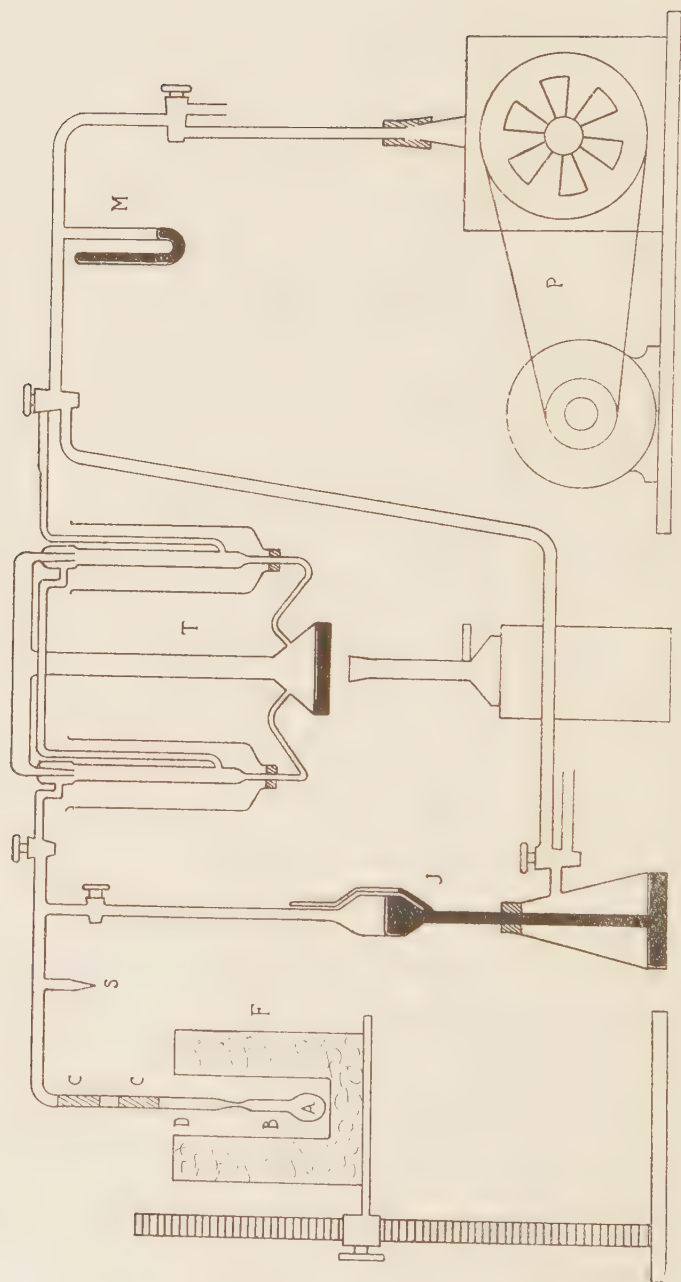


Figure 10. — Décomposition dans le vide de l'amide orthovanadique et l'imide hypovanadique

Pour l'exposition nous allons les rapporter les premières.

a) *Décomposition thermique dans le vide à 350° de l'amide orthovanadique et de l'imide hypovanadique*
Formation du monoxide de vanadium $V = O$.

Appareil. — L'appareil employé est celui schématisé par la figure 10. Il se compose d'un dispositif de chauffage et d'un dispositif pour faire le vide. Le dispositif de chauffage est constitué par un four électrique vertical à enroulement de nichrome de $220 \frac{m}{m}$ de long et de $150 \frac{m}{m}$ de diamètre extérieur. Le tube central a un

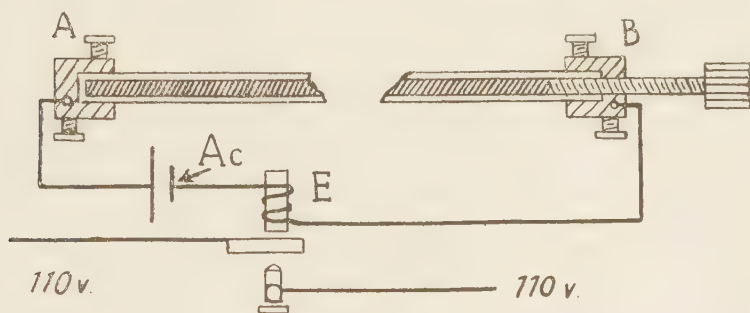


Figure 11

Régulateur par dilatation différentielle quartz-laiton

A Borne de Contact

Ac Accumulateur

B Borne taraudée

E. Electroaimant.

diamètre de $60 \frac{m}{m}$. Ce four est placé sur une plate-forme à crémaillère qui permet de l'élever ou de l'abaisser facilement. Ce four est réglable à la température donnée par un thermomètre ($0,450^{\circ}$) par un rhéostat en série et par un régulateur basé sur la différence de dilatation du quartz et du laiton (fig. 11). Un tube de quartz de $7 \frac{m}{m}$ de diamètre extérieur plus long que le four possède à ses deux extrémités des armatures en laiton A et B, formant bornes électriques, l'une d'elle est percée d'un trou taraudé qui laisse passer une tige filetée en laiton C. Quand la température s'élève la tige de laiton se

dilate plus que le tube de quartz. Comme elle est fixe en B, l'autre extrémité arrive à toucher le fond de laiton A et ferme ainsi le circuit d'un électro-aimant qui coupe le courant d'alimentation du four. Le réglage d'une température est très simple. On chauffe le four contenant le régulateur jusqu'à la température désirée, et on visse C jusqu'à contact avec A. Le courant du four se coupe. Il repassera quand la baisse de température aura contracté la tige suffisamment pour interrompre le circuit de l'électro-aimant.

Si le rhéostat en série sur le circuit du four est bien réglé, on peut facilement avoir avec ce régulateur par tout ou rien une température dont les variations seront inférieures à $\pm 5^\circ$ entre 300 et 900°.

Le dispositif pour faire le vide utilise la trompe double à vapeur de mercure Langmuir-Weiss⁽¹⁾ fonctionnant sur le vide préliminaire d'une trompe à huile P. La valeur du vide préliminaire est donnée par un manomètre M. Celle du vide secondaire par une jauge de McLeod en dérivation sur la canalisation.

Marche d'une expérience. — On place l'amide ou l'imide brute à décomposer dans une ampoule A en cristal de 25 $\frac{m}{m}$ de diamètre surmontée d'un col de 15 $\frac{m}{m}$ de diamètre et de 170 $\frac{m}{m}$ de long. On obture ensuite ce col en B avec du coton de verre bien sec. On étire le col en épaississant le verre de manière à avoir un rétrécissement de 2 $\frac{m}{m}$ environ de diamètre à 50 $\frac{m}{m}$ de l'ampoule. On place dans le col deux tampons de papier Joseph C bien sec destinés à arrêter le chlorure d'ammonium qui se sublimera. Enfin on soude verticalement l'ensemble de l'ampoule et de son col façonné sur l'appareil producteur de vide en soufflant par S.

On fait alors le vide dans l'ampoule. Quand celui-ci se maintient constant et voisin de 0,01 millimètre

(¹) WEISS, Annales Chimie t. 19, p. 237, 1923.

de mercure, on monte le four de manière que l'ampoule et son col y soient engagés jusqu'à environ 30 $\frac{m}{m}$ au-dessus du rétrécissement. On ferme l'entrée du four avec un carton d'amiante, on chauffe à la température désirée, que l'on maintient par réglage. On suit la décomposition en coupant le vide primaire, et en étudiant la remontée du manomètre. Quand le vide se maintient on abaisse le four et on scelle l'ampoule à la lampe à l'endroit du rétrécissement.

La plus grande partie du chlorure d'ammonium s'est sublimée en D.

Analyse. — Pour faire l'analyse on pèse l'ampoule scellée, on casse la pointe et on pèse de nouveau le produit dans l'air en faisant la correction de poussée. On dissout le produit dans un mélange d'acide sulfurique et nitrique aqueux, on filtre la solution verdâtre obtenue pour récupérer les débris de coton de verre. On sèche tout le verre à l'étuve et on le pèse. On connaît ainsi la prise d'essai.

On distille la solution en recueillant le distillat dans une solution nitrique de nitrate d'argent jusqu'à apparition de fumées d'acide sulfurique. On dose dans le ballon le vanadium par le permanganate après réduction au gaz sulfuréux. Dans les liqueurs rassemblées (liqueur vanadique et distillat) on dose le chlore et l'azote.

Remarques : Les erreurs que l'on peut faire sur ces dosages sont assez considérables, elles proviennent :

1^o De l'incertitude de la prise d'essai sur laquelle pèse une grosse correction : celle du poids de l'air qui entre dans l'ampoule après ouverture ;

2^o De la petitesse des teneurs en azote et en chlore dans ces prises d'essais, d'où des erreurs relatives considérables.

Résultats. — Après une série d'expériences préliminaires destinées à la mise au point de la technique et de l'appareil nous avons obtenu les résultats suivants :

1^o Pyrogénéation de l'imide hypovanadique brute à 350-360° pendant 4 heures sous 0,015 millimètre de mercure.

Poids apparent de substance dans le vide	0.0796
Volume de l'ampoule 20,7 cm ³	
Poids d'air rentré dans l'ampoule à 20°	0.0250
Poids réel de substance dans le vide	0.1046
Poids réel de cette substance laissée à l'air jusqu'à poids constant	0.1194
Dosage du vanadium MnO ⁴ K N/10	13.8 cm ³
de l'azote SO ⁴ H ² N/10	2.7 cm ³
du chlore Cl Ag	0.0383

Si on calcule d'après ces résultats le pourcentage atomique des éléments

Sur le poids de substance dans le vide 0,1046 on trouve

V 1.320 atome %	correspondant à VO . .	88.5
N 0.258	{ correspondant à NH ⁴ Cl .	13.7
Cl 0.255		
		102.2

Sur le poids de cette substance laissée à l'air jusqu'à poids constant 0,1194 on trouve

V 1.154 atome %	correspondant à V ² O ³ . .	86.8
N 0.226	{ correspondant à NH ⁴ Cl .	12.1
Cl 0.223 atome %		
		98.9

2^o Pyrogénéation de l'imide hypovanadique brute à 350° pendant 2 heures sous 0,01 millimètre de mercure.

Poids de substance laissée à l'air	0.1346	
V MnO ⁴ K N/10	13.95	1.038 atome %
N SO ⁴ H ² N/10	5.1	0.379
Cl Cl Ag	0.0737	0.382

Ce qui correspond à

1.038 V ² O ³	78
0.0380 NH ⁴ Cl . . .	20.3

98.3

3° Pyrogénéation du même corps à 350° pendant 6 heures sous 0,02 millimètre de mercure.

Poids de substance laissée à l'air				0,1073	
V	MnO ⁴ K	N/10	13.7	1.275	Atome %
N	SO ⁴ H ²	N/10	1.2	0,112	
Cl	indosé.				

Ce qui donne

1,275	V ² O ³		95,7
0,112	NH ⁴ Cl		6
101,7			

4° Pyrogénéation de l'amide orthovanadique brute à 350° pendant 4 heures sous 0,01 millimètre de mercure.

Poids de substance laissée à l'air 0.207.						
V	MnO ⁴ K	N/10	24.1	c/m ³	1.165	Atome %
N	SO ⁴ H ²	N/10	4.15		0.200	
Cl	Cl	Ag	0.0595		0.200	

Ce qui correspond à

1,165	V ² O ³	87,4
0,200	NH ⁴ Cl	10,7
98,1		

De ces expériences apparaît donc que l'amide orthovanadique et l'imide hypovanadique se décomposent dans le vide à 350° en laissant une poudre noire très finement pulvérulente qui est le monoxyde de vanadium.

Celui-ci, sans doute à cause de cet état de division extrême, s'oxyde aussitôt qu'il est en présence d'air en trioxyde de vanadium V²O³. Ce corps a été caractérisé par l'analyse et par ses propriétés : insolubilité dans les acides et les alcalis, solubilité en bleu dans l'acide nitrique.

b) *Décomposition thermique de l'imide hypovanadique à 350° dans un courant d'azote.*

Appareil. — L'appareil est constitué par une bombe à azote reliée par un tube de caoutchouc à deux laveurs de Durand contenant de l'acide sulfurique concentré

destinés à sécher le gaz et à servir de compte bulles. Le courant d'azote passe ensuite sur une colonne de cuivre chauffée au rouge par un four électrique et se débarrasse ainsi de toute trace d'oxygène. La décomposition se fait dans un tube de quartz de $22 \frac{\text{m}}{\text{m}}$ de diamètre intérieur, $17 \frac{\text{m}}{\text{m}}$ de diamètre extérieur et $650 \frac{\text{m}}{\text{m}}$ de long. Ses extrémités sont reliées par des bouchons de caoutchouc, l'une à l'arrivée d'azote, l'autre à un sécheur contenant des pastilles de potasses.¹ Le tube est chauffé par un four électrique à résistance de nichrome, long de $350 \frac{\text{m}}{\text{m}}$. Le tube central du four a $45 \frac{\text{m}}{\text{m}}$ de diamètre intérieur. Il est chemisé par un tube épais en fer servant à régulariser la température et laissant un cylindre central libre d'environ $32 \frac{\text{m}}{\text{m}}$ de diamètre. Le tube de quartz est maintenu dans l'axe du tube de fer par deux couronnes de bourre d'amiante, on ménage ainsi un bain d'air qui régularise encore la température. Ce bain d'air contient le thermomètre (0-450) ou un couple et le régulateur quartz laiton.

Un gramme environ d'imide hypovanadique brute est placée dans une nacelle en porcelaine qu'on pousse dans le tube de quartz. On chasse l'air par le courant d'azote puis on chauffe le tube à la température désirée qu'on maintient à l'aide du régulateur et du rhéostat. pendant 8 heures. Au bout de ce temps on laisse refroidir. Le produit passe la nuit en atmosphère d'azote. Le lendemain on l'analyse par la méthode décrite pour les produits obtenus dans le vide.

Résultats. — Après la pyrogénéation on observe en aval du courant d'azote un anneau de chlorure d'ammonium sublimé. La nacelle contient une poudre très fine et très noire. Les parois de la nacelle et le tube de quartz à la hauteur de celle-ci sont tapissés d'une très fine couche brillante et très adhérente du produit noir. Après un séjour à l'air nécessité par les transvasements ce produit est insoluble dans l'acide sulfu-

rique étendu et dans les solutions alcalines. Il se dissout dans l'acide nitrique ou dans un mélange d'acide sulfurique et nitrique dilués en donnant une solution bleue.

Substance	0,1366			
V MnO ⁴ K	N/10	16.85 c/m ³	1.235	atome %
N SO ⁴ H ²	N/10	2.6	0,190	
Cl Cl Ag		0,0383	0,195	

Ce qui correspond à

1.235	V ² O ³	92.7
0,191	NH ⁴ Cl	10.2

102,9

Sur une seconde opération nous avons obtenu

Substance	0,1154			
V MnO ⁴ K	N/10	13.75 c/m ³	1,190	atome %
N SO ⁴ H ²	N/10	1.95 c/m ³	0,169	
Cl Cl Ag		indosé		

Ce qui correspond à

1.190	V ² O ³	89.4
0.170	NH ⁴ Cl	9.1

98.5

A l'aide des résultats obtenus lors de la pyrogénéation dans le vide ces expériences s'expliquent facilement. En absence d'air, dans un courant de gaz inerte l'imide hypovanadique se décompose à 350° comme elle le fait dans le vide en donnant du monoxyde de vanadium. Celui-ci s'oxyde très rapidement à l'air en donnant le trioxyde qui se retrouve dans les analyses.

c) *Décomposition de l'amide orthovanadique et de l'imide hypovanadique dans un courant d'ammoniac à différentes températures.*

En nous appuyant sur les résultats précédemment acquis, qui nous permettront de l'interpréter, nous pouvons étudier systématiquement cette décomposition.

La méthode consiste à porter l'amide orthovanadique ou l'imide hypovanadique brute à des températures connues et restant constantes pendant des intervalles de temps égaux suffisamment longs pour rendre les résultats comparables.

Appareil. — L'appareil est représenté par la figure 12. C'est celui même que nous avons décrit pour la décomposition dans l'azote, à part le système de séchage du gaz. La bombe à ammoniac est raccordée à un compte bulles à huile de vaseline suivi de quatre tubes sécheurs contenant l'un de la potasse, les autres du sodium en fil. Le dernier tube du sécheur est raccordé au tube de combustion en quartz.

On mesure les températures à l'aide d'un thermomètre jusqu'à 400°, avec un couple platine, platine rhodié aux températures supérieures. On règle la température à l'aide du régulateur quartz laiton.

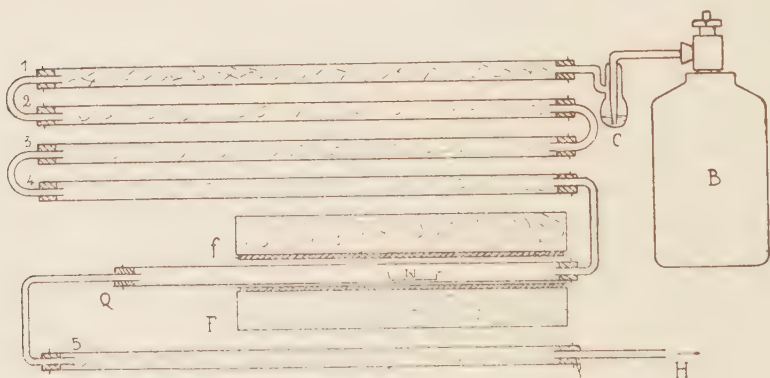


Figure 12

**Décomposition dans l'ammoniac de l'amide orthovanadique
et de l'imide hypovanadique**

B Bombe à ammoniac

F Four électrique.

C Compte-Bulles

f Fourreau en fer.

1, 5, Tubes à potasse

Q Tube à combustion

2, 3, 4, Tubes à sodium

N Nacelle

H Vers la hotte.

Marche d'une opération. — Un gramme environ d'amide ou d'imide hypovanadique brute est placé dans une nacelle en porcelaine qu'on pousse dans le tube en quartz. On chasse l'air du tube par un courant d'ammoniac puis on chauffe le tube à la température désirée. On règle cette température à l'aide du rhéostat et du régulateur de température. On la maintient pendant 8 heures, on maintient également le courant d'ammoniac. Au bout de ce temps on laisse refroidir et passer la nuit dans l'ammoniac. Le lendemain on enlève la nacelle et on analyse le produit qui y est contenu.

Pendant la pyrogénéation du chlorure d'ammonium se volatilise et vient se condenser sur la paroi froide du tube à la sortie du four, en aval du courant gazeux.

Analyse. — Pour l'analyse des produits de pyrogénéation, on a varié de technique suivant que le produit avait été obtenu en dessous de 300° ou au dessus. Les produits obtenus à basse température se dissolvent en effet facilement dans l'acide sulfurique étendu.

On pèse donc un poids connu, on dissout dans l'acide sulfurique au 1/10^e on dose le vanadium tétravalent, le vanadium total, le chlore, l'azote sur la même liqueur.

Les produits obtenus au-dessus de 300° ne se dissolvent que dans l'acide nitrique lequel ne permet pas le dosage du vanadium par le permanganate. On a opéré alors des deux manières suivantes.

1^o Une partie du produit de poids connu est dissoute dans l'acide nitrique dilué. On y dose le chlore. Une autre partie est introduite dans une nacelle tarée. Le Dumas modifié donne l'azote et le vanadium total par pesée du V²O⁵ de la nacelle après combustion.

2^o Un poids connu du produit est dissous dans l'acide nitrique. On ajoute à la solution de l'acide sulfurique et on distille le liquide aqueux que l'on recueille dans une solution nitrique de nitrate d'argent,

jusqu'à apparition dans le ballon de distillation de fumées d'acide sulfurique. Dans ce ballon il ne reste plus que le vanadium, de l'acide sulfurique, un peu de chlore et l'azote. On peut y doser le vanadium, après réduction au gaz sulfureux, par le permanganate.

Dans les liqueurs rassemblées (liqueur vanadique et distillat) on dose le chlore et l'azote

Résultats relatifs à l'amide orthovanadique.

1° Formation d'imide hypovanadique. — Une amide brute contenant 21.3 % d'imide est chauffée pendant 8 heures à 120-123°. L'analyse faite le lendemain donne :

Substance	0,4791				
V ⁴	Mn O ⁴ K	N/10	8.9		0,497
V ⁴ + V ⁵	Mn O ⁴ K	N/10	9.8		0,547
N total	SO ⁴ H ²	N/10	36		2.01
Cl	Cl Ag		0,2566 gr.		1.00

Ce qui correspond presque à la composition pour 100 gr.

0,496	VONH . . .	10,7
0,051	VO [NH ²] ³ . .	5,9
1,00	NH ⁴ Cl . . .	53,5
0,360	NH ³ . . .	6,1

106,2

Du chlorure d'ammonium s'est sublimé dans les parties froides du tube et le produit de la nacelle a passé du jaune clair de l'amide au brun rougeâtre de l'imide impure.

On peut conclure de cette expérience que l'amide se transforme en imide par élévation de température même une fois isolée. On ne s'étonnera pas de trouver les mêmes produits de pyrogénéation aux températures supérieures que l'on parte de l'un ou de l'autre corps.

2° Formation du trioxyde de vanadium.

Une amide brute contenant 21,3 % d'imide est chauffée dans un courant d'ammoniac pendant 8 heures à 300°

$\pm 5^\circ$. Du chlorure d'ammonium s'est sublimé; le produit dans la nacelle est passé au brun, puis au violet noir et enfin s'est transformé en une poudre d'un beau noir velouté. Les parois de la nacelle et du tube de quartz à la hauteur de celle-ci se sont recouvertes d'un enduit noir brillant très mince. L'analyse faite le lendemain montre un produit insoluble dans l'acide sulfurique on emploie la méthode à l'acide nitrique :

Substance 0,1831					
V total	MnO ⁴ K	N/10	21,15	1,155	atome %
N total	SO ⁴ H ²	N/10	4 4	0,240	
Cl	Cl Ag		0,0644	0,245	

Ce qui correspond bien à la composition pour 100 gr.

1,155	V ² O ⁵		86,3
0,243	NH ⁴ Cl		13,0
			99,3

3° Formation d'azoture de vanadium.

L'amide brute de même composition initiale que précédemment est chauffée pendant 8 heures dans un courant d'ammoniac à $800^\circ \pm 5^\circ$. On obtient après refroidissement un produit pulvérulent brun foncé, insoluble dans l'acide sulfurique dilué, soluble seulement dans l'acide azotique concentré et chaud.

On a fait l'analyse par combustion dans l'oxygène de l'appareil de Dumas modifié.

Substance : 0,0854

V ² O ⁵ :	0,1153	N :	15.2 cm ³ à 19° sous 763,4 m/m.
V	75.6 %	1,482	atome %
N	20.4	1,46	
Cl	indosé		

Malgré le déficit à 100 (4%) on peut conclure à la formation de l'azoture de vanadium VN que nous préparerons plus pur à partir de VONH.

Résultats relatifs à l'imide hypovanadique.

1^o 200°. On chauffe 1 gr. d'imide brute à 200° dans un courant d'ammoniac pendant 8 heures. Du chlorure d'ammonium s'est subliné et la teinte blanche de l'imide est devenue brun violet foncé.

Le produit est soluble dans l'acide sulfurique étendu et donne

Substance	0,2431	et 0,2194
V total	MnO ⁴ K N/10 9,1	0,416 atome %
N	SO ⁴ H ² N/10 48,6	1,99
Cl	Cl Ag 0,3016	0,955

Ce qui correspond presque à la composition pour 100 gr.

0,416 VONH	34,1
0,955 NH ⁴ Cl	51
0,620 NH ³	10,5
	95,6

2^o 250°. — Mêmes opérations, mêmes remarques sur le produit obtenu.

Substance	0,1198
V total	Mn O ⁴ K N/10 8,65 0,720 atome %
N	SO ⁴ H ² N/10 19,05 1,59
Cl	Cl Ag 0,119 0,692

Ce qui correspond presque à la composition pour 100 gr.

0,720 VONH	59,0
0,692 NH ⁴ Cl	37,0
0,178 NH ³	3
	99,0

On peut conclure que pour ces deux températures 200 et 250° l'imide hypovanadique n'est pas encore décomposée.

Point de transformation. — On verra plus loin qu'à 300° la décomposition paraît complète, se faisant par

conséquent dans un faible intervalle de température ce qui induit tout de suite l'existence possible d'un point de transformation.

Pensant que le changement de teinte pouvait nous donner une indication utile nous avons opéré ainsi.

On place dans un tube à essai en pyrex de 20 $\frac{m}{m}$ de diamètre et de 200 $\frac{m}{m}$ de long 0 gr. 5 d'imide brute. On ferme le tube avec un bouchon de caoutchouc laissant passer un tube profond amenant l'ammoniac, un thermomètre, un tube court de départ du gaz relié à un barboteur à mercure sec. On chasse l'air par le courant d'ammoniac. On place le tube dans un bain d'acide sulfurique et on chauffe avec la petite flamme d'un Bunsen comme pour un point de fusion.

Jusque vers 150° le produit reste blanc il brunit peu à peu puis passe insensiblement à la teinte violacée foncée qu'il a nettement à 200°. Il change nettement de teinte vers 260° en donnant une poudre noire, la transformation de la couleur paraît complète à 270°. Le point de transformation paraît donc être aux environs de 260-270°. Il semble difficile de le mieux définir.

La décomposition semble donc être plus une question de température qu'une question de temps.

40—300°.—On chauffe de l'imide brute dans un courant d'ammoniac à 300° pendant 8 heures. Du chlorure d'ammonium se sublime. On obtient dans la nacelle une poudre veloutée d'un noir profond. Les parois de la nacelle ainsi que le tube de quartz à sa hauteur sont tapissés par une très fine couche d'un produit noir brillant. La poudre noire est insoluble dans l'acide sulfurique étendu. On a dosé le vanadium et l'azote par combustion, le chlore est déterminé sur une seconde prise d'essai :

I Substance : 0,1354			
V ² O ⁵ : 0,1498		N : 4 cm ³ à 20° et sous 760,0 $\frac{mm}{m}$	
II. Substance : 0,0732 ;		Cl Ag : 0,0234	
V	62	%	1,215 atome %
N	3,4		0,240
Cl	7,9		0,222

Qu'on peut interpréter

1,215 V ² O ⁵	91.2
0,230 NH ⁴ Cl	12.3
	103,5

ce qui est compatible avec les erreurs dues à la faiblesse des prises d'essais.

5° 350° a) Mêmes techniques et mêmes observations. On a dosé le vanadium et l'azote par combustion :

I	Substance	0,1653			
	V ² O ⁵	0,1811		N	4,05 cm ³ à 19° sous 764 m/m
II	Substance	0,1250			
	Cl Ag	0,0370			
	V		61,4	%	1,202 atome %
	N		2,75		0,196
	Cl		7,32		0,206

Ce qui peut s'interpréter :

1,202 V ² O ⁵	90.3
0,200 NH ⁴ Cl	10.7
	101,0

b) Mêmes technique et mêmes observations qu'au 4°. Mais le produit noir obtenu a été lavé à l'eau distillée pour le débarrasser de son chlorure d'ammonium, puis séché dans le vide sulfurique pendant 48 heures comme le faisait Uhrlaub.

On a dosé le vanadium et l'azote par combustion.

Substance : 0,1044			
V ² O ⁵ : 0,1227		N : 0,7 cm ³ à 16°,5 sous 750,9 m/m	
V	65,6		1,285 atome %
N	0,85		[0,061] (1)
Cl	traces		

(1) La méthode n'était pas applicable à aussi peu d'azote on ne doit considérer le résultat que comme grossièrement approché.

Ce qui peut s'interpréter :

1,285	V ² O ³	96.5
0,061	NH ⁴ Cl	3.3
		99.8

c) On a refait une opération à la même température mais on a dissout la poudre noire lavée à l'eau dans l'acide nitrique.

Substance	0,1176		
V	V ² O ⁵	0,1362	1,275 atome %
Substance	0,3965		
N	SO ⁴ H ² N/10	3.3	0,082 atome %
Cl	Cl Ag	0,0549	0,097 atome %

C'est-à-dire :

1,275	V ² O ³	95.7
0,090	NH ⁴ Cl	4.8
		100.5

6° 400°. — Même technique et mêmes observations. On n'a pas lavé le produit par l'eau avant de le doser.

Substance I	: 0,1878		
V ² O ⁵	: 0,2168	N	: 9cm ³ ,6 à 19°5 sous 766,0 m/m
Substance II	: 0,1773		
Cl Ag	: 0,0445		
V	64.9 %	1,270	atome %
N	5.9	0,420	
Cl	6.2	0,175	

Ce qui peut s'interpréter :

1,025	V ² O ³	77
0,245	VN	15.9
0,175	NH ⁴ Cl	9.4
		102.3

7° 450°. — Même technique et mêmes observations qu'au 6°.

Substance I : 0,1794

V²O⁵ : 0,2130

N : 10,8 cm³ à 20° sous 755,1 m/m

Substance II 0,2114

Cl Ag 0,0448

V	66.5 %	1.301	atome %
N	6.8	0.490	
Cl	5.3	0.148	

Ce qui peut s'interpréter :

0.959	V ² O ³	72
0.342	VN	22.2
0.148	NH ⁴ Cl	7.9

102.1

8° 500°. — Même technique, mêmes observations.

Substance : 0,1025

V²O⁵ : 0,1294

N : 5,7 cm³ à 20° sous 765 m/m.

Chlore : on ne l'a pas dosé, très peu

V	71.5 %	1.400	atome %
N	7.05	0.504	

0.896 V²O³ 67.2

0.504 V.N 32.8

NH⁴ Cl 1.0 environ

101.0

9° 800°. — Même technique, mêmes observations.
La poudre obtenue est brune et plus compacte que celles obtenues aux températures inférieures.

ANALYSE : Substance : 0,0892

V²O⁵ : 0,1229 ; N : 16.7 cm³ à 20° sous 756.0 m/m

V 77.4 % 1.515 atome %

N 21.0 1.500

Calculé pour VN

V 78.5

N 21.5

Interprétation. — Le tableau suivant résume les résultats.

Corps initial	Température	Corps obtenus					
		V ² O ³	VN	NH ⁴ Cl	VONH	NH ³	VO (NH ²) ³
(VO NH ²) ³	120°			53.5	40.7	6.1	5.9
VONH	200°			51.	34.1	10.5	
"	250°			37.	59.	3.	
VO [NH ²] ³	300°	86.3		13.			
VONH	300°	91.2		12.3			
"	350°	90.3		10.7			
"	400°	77.	15.9	9.4			
"	450°	72.	22.2	7.9			
"	500°	67.2	32.8	1			
VO [NH ²] ³	800°		95.5				
VONH	"		98.5				

On peut en tirer les conclusions suivantes.

1° L'amide hypovanadique se décompose vers 120° en imide par suite d'une autoréduction avec perte d'azote et d'ammoniac. Cette autoréduction est beaucoup plus lente que lorsque l'amide n'a pas été isolée.

2° L'imide hypovanadique est assez stable jusqu'à vers 260°. Vers cette température elle se décompose brusquement. Dans les produits de décomposition on trouve contre toute attente de l'oxyde de vanadium trivalent.

Ce fait s'explique aisément à l'aide des résultats déjà obtenus. Dans l'ammoniac à la pression ordinaire

et à des températures inférieures à 400° , l'amide et l'imide se décomposent comme dans le vide ou dans l'azote aux mêmes températures. On obtient du monoxyde de vanadium qui s'oxyde rapidement à l'air.

3^o L'imide hypovanadique donne comme produit final de décomposition dans l'ammoniac à haute température de l'azoture de vanadium VN conformément au mode de préparation donné par Roscoe.

Si on compare maintenant nos résultats à ceux d'Uhrlaub en reprenant dans son mémoire sa façon d'opérer et ses analyses, on voit que les résultats sont comparables et que l'interprétation ne pouvait pas être la même. Voici en effet traduit en langage moderne l'essentiel de son mémoire.

1. Dans une première série d'expériences on chauffe le mélange d'amide et d'imide hypovanadique dans un tube de verre parcouru par un courant d'ammoniac sec. Déjà après une faible élévation de température une décomposition se produit donnant du chlorure d'ammonium et une masse noire. Quelques endroits du tube se couvrent d'une couche brillante comme un métal. Le produit est lavé avec une solution d'ammoniaque pour éliminer le chlorure d'ammonium, puis séché dans le vide sulfurique. Ce produit a les propriétés suivantes: chauffé à l'air il s'oxyde et perd de l'ammoniac, par fusion avec la potasse, par traitement à l'hypochlorite de sodium il donne la réaction de l'azote. L'acide nitrique chaud l'oxyde violemment.

Le dosage du vanadium se fait dans une capsule de platine en oxydant dans l'oxygène puis en réduisant en V^2O^3 par l'hydrogène.

Sur deux préparations on a

I	a) substance	0,1531	V^{2O^3}	0,1440	H_2O	0,001
	b)	0,1545		0,14515		0,00145
II		0,1375		0,1297		

La teneur en hydrogène est déterminée par combustion dans l'oxygène pur et sec et pesée de l'eau formée.

Si nous calculons la teneur de V_2O_3 obtenu pour 100 gr. nous trouvons :

I a)	V_2O_3	94	%	
I b)	V_2O_3	94	%	moyenne 94.1
II	V_2O_3	94.4	%	

Nous pouvons admettre que la différence à 100 est constituée par du chlorure d'ammonium. Nous avons vérifié expérimentalement qu'on ne pouvait l'éliminer complètement par lavage.

Nous aurons donc comme composition.

V_2O_3	94.1
NH_4Cl	5.9

qui demande : 0,44 % d'hydrogène.

Uhrlaub trouve 0,72 et 1,04 % ce qui concorde grossièrement étant donné l'approximation de son analyse.

La présence de chlorure d'ammonium justifie la phrase : Par fusion avec la potasse, par traitement à l'hypochlorite de sodium il donne la réaction de l'azote. Les nombres correspondent à nos opérations à 350°.

2. Dans une deuxième série d'expériences Uhrlaub chauffe le mélange amide imide brute à température plus élevée en retournant fréquemment le tube et en opérant jusqu'à la volatilisation complète de NH_4Cl . La paroi du tube est couverte d'un enduit luisant tandis que la masse reste une poudre noire. Par combustion dans l'oxygène il n'a pas eu d'eau.

Sur deux opérations il obtient :

I	substance	0,1326	V_2O_3	0,13375
II a]		0,18045		0,18295
b]		0,1455		0,1476

Si nous calculons la valeur de V^2O^3 obtenu pour 100 gr. de poudre nous avons

I	100,8	
II a)	101,4	} moyenne 101,2
II b)	101,4	

et si nous admettons avec nos expériences que nous sommes en présence d'un mélange contenant x gr. de VN et y gr. de V^2O^3 nous pouvons écrire.

$$\left\{ \begin{array}{l} x + y = 100 \\ \frac{x}{65} + \frac{y}{75} = \frac{101,2}{75} \end{array} \right.$$

qui donne

V^2O^3	92,2
VN	7,8

Résultat en bon accord avec les nôtres.

3. Dans une troisième série d'expériences Uhrlaub chauffe le produit dans un tube de verre de bohême dans un courant d'ammoniac à plus haute température et jusqu'à transformation complète : il trouve pour deux opérations :

I	substance	0,20135	V^2O^3	0,20975
II a]		0,22075		0,23115
	b]	0,2185		0,22925

Ce qui fait pour 100 gr. de produit :

I	104,2	V^2O^3
II a	104,7	} moyenne 104,6
II b	104,9	

et si on suppose comme précédemment un mélange contenant x gr. de VN et y gr. de V^2O^3 on a

$$\left\{ \begin{array}{l} x + y = 100 \\ \frac{x}{65} + \frac{y}{75} = \frac{104,6}{75} \end{array} \right.$$

qui donne

V^2O^3	70,1
VN	29,9

Résultat qui est aussi en très bon accord avec notre expérience à 500°.

En résumé on peut dire que les expériences d'Uhrlaub concordent avec les nôtres, la méconnaissance du poids atomique du vanadium qu'il prenait égal à 68 et l'absence du dosage de l'azote n'ont pas permis d'interprétation. Il n'a pas obtenu dans les conditions indiquées de diazoture de vanadium VN^2 comme a cru le montrer Roscoe en se basant sur la simple concordance des teneurs en vanadium.

d) *Décomposition de l'imide hypovanadique en tube scellé et en atmosphère d'ammoniac à 350°.*

Nous avons fait cette expérience dans le but de confirmer la formation du monoxyde de vanadium dans la décomposition de l'imide hypovanadique. Contrairement à notre attente la décomposition dans ces conditions s'est montrée très différente.

Expérience. — Dans un tube de verre de 15 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ de diamètre on place entre deux tampons de coton de verre environ 1,5 gr. d'imide hypovanadique brute. A 120 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ de chaque côté de la matière on étire le tube en prenant soin d'épaissir les parois des étranglements. On fait passer dans le tube un courant d'ammoniac desséché pendant environ 15 minutes pour chasser l'air, puis on scelle le tube aux deux étranglements, en maintenant le courant d'ammoniac. On place le tube ainsi scellé dans un four électrique et on monte la température jusqu'à 350° qu'on maintient pendant deux heures.

Dès 300° on voit des gouttes d'eau se condenser sur la partie du tube extérieure au four. On incline le tube pour éviter que l'eau formée ne le fasse sauter en allant refroidir brusquement la partie chauffée. La quantité d'eau condensée augmente avec le temps, puis semble cesser de croître au bout d'une heure

environ. On maintient la température pendant une heure encore puis on laisse refroidir. On ouvre le tube en ramollissant la pointe opposée à celle où l'eau s'est condensée. Les gaz s'échappent en sifflant et sentent l'ammoniac. Dans le tube le produit restant est noir bleuté, très semblable à celui qu'on a obtenu dans les autres expériences.

L'analyse donne

Substance 1 :	$V^{2(5)}$	:	1
Substance 2 : 0,2559	N :	75c/m ³ à 220,5	sous 760 m/m
Substance 3 : 0,2351	Cl :	0,4010	
V	0,395	atome	%
N	2.355		
Cl	1.188		

Ce qui correspond à

1.188	NH ⁺ Cl	63.3
0,395	VN ^{2,95}	36.4
		99.70

Cette expérience montre donc, que dans certaines conditions, ici en opérant sous pression, on peut obtenir par décomposition de l'amide orthovanadique ou de l'imide hypovanadique à des températures relativement basses des dérivés dont le degré d'azoturation dépasse celui de VN. Une étude dans ce sens mériterait certainement l'attention. L'appareillage spécial et les techniques nouvelles que commandent une étude sous pression nous l'ont fait remettre à un prochain travail.

CONCLUSION

Nous avons apporté une contribution à l'étude de l'action de l'ammoniac et des amines sur l'oxychlorure de vanadium, par des recherches qui ont porté sur les principaux points suivants :

1° Par une étude systématique de la réaction en fonction de la température nous avons établi la formation de deux composés, l'un à basse température l'amide orthovanadique $\text{VO}(\text{NH}^2)^3$; l'autre, à température élevée, l'imide hypovanadique $\text{VONH}, 2\text{NH}^3$. Nous soupçonnons la possibilité d'existence du composé d'addition $\text{VO}(\text{NH}^2)^3 \cdot 2\text{VONH}, 2\text{NH}^3$ entre 0 et 70°.

2° Nous avons isolé l'amide orthovanadique, $\text{VO}(\text{NH}^2)^3$, précisé sa formule par un essai de formation de l'hexaméthylamide, étudié ses propriétés ;

3° Nous avons isolé l'imide hypovanadique, VONH précisé sa formule par la préparation de la méthyl et de la phénylimid hypovanadique.

4° Nous avons étudié ses propriétés, particulièrement son hydrolyse et nous avons mis en évidence la formation d'hypovanadate, de vanade-vanadate et de métavanadate d'ammonium.

5° Nous avons étudié la décomposition thermique dans le vide de l'amide et de l'imide et montré la formation de monoxyde de vanadium très oxydable à l'air.

6° Nous avons étudié la décomposition thermique de l'amide et de l'imide dans un courant d'azote puis d'ammoniac et nous avons conclu :

- a) que l'amide se transforme en imide ;
- b) que l'imide se décompose pour donner du monoxyde de vanadium à basse température ;
- c) que l'on obtenait le monoazoture de vanadium à haute température.

7° Dans un essai de décomposition sous pression en atmosphère d'ammoniac nous avons trouvé qu'on pouvait faire des composés plus riches en azote que le monoazoture et à température relativement basse. L'appareillage et la technique nouvelle que demande une étude sous pression nous a fait remettre ces expériences à un prochain travail.

8° Accessoirement nous avons décrit un appareillage commode pour l'obtention de l'oxychlorure de vanadium. Nous avons mis au point les méthodes analytiques se rapportant à notre travail et décrit une méthode nouvelle pour doser le vanadium tétravalent.

Ajoutons que l'eau et l'ammoniac ne paraissent pas être les seuls hydrures qui réagissent sur l'oxychlorure de vanadium et qu'il résulte d'expériences préliminaires que l'hydrogène phosphoré gazeux semble susceptible de donner des résultats intéressants.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

MAGNÉTISME ET STRUCTURE DE L'ATOME

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 18 Septembre 1930

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Pour le Recteur :

L'Inspecteur de l'Académie,

P. MASSOULIER.

